

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS -
MESTRADO PROFISSIONAL

KEVINNY CHAVES FLORENCIO

**ESTUDO DO EFEITO TRIP PRODUZIDO PELA LAMINAÇÃO A FRIO DO AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L E AVALIAÇÃO DE SEU USO COMO
BIOMATERIAL**

Itajubá/MG

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS -
MESTRADO PROFISSIONAL

KEVINNY CHAVES FLORENCIO

**ESTUDO DO EFEITO TRIP PRODUZIDO PELA LAMINAÇÃO A FRIO DO AÇO
INOXIDÁVEL AUSTENÍTICO AISI 316L E AVALIAÇÃO DE SEU USO COMO
BIOMATERIAL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Engenharia de Materiais Mestrado Profissional como parte
dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia de Materiais - Mestrado Profissional

Área de Concentração: Desenvolvimento, Processamento e
Caracterização de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Luiz Perez Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. José Carlos de Lacerda

Itajubá/MG

2022

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

A Deus por toda graça concedida durante essa jornada.

A minha família por todo carinho e apoio incondicional dispensado a mim.

Aos professores Dr. Ricardo Luiz Perez Teixeira e Dr. José Carlos de Lacerda pelas orientações, paciência, disponibilidade e aprendizado proporcionado durante a realização deste trabalho.

A empresa Aperam South América de Timóteo-MG por disponibilizar a amostra do aço AISI 316L para a realização deste trabalho. Ao pesquisador de Aços Inoxidáveis da Aperam, Reginaldo Pinto Barbosa, por buscar e fornecer informações relevantes para este trabalho sobre a utilização do aço AISI 316L como biomaterial.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (DEMET) da UFMG, à professora Dra. Andréia Bicalho Henriques, ao professor Dr. Geovani Rodrigues do LCE - Laboratório de Caracterização Estrutural da UNIFEI pelas contribuições com a realização da DRX das amostras de estudo.

Ao professor Dr. Guilherme Oliveira Siqueira e ao técnico Sr. Samuel Barbosa Lima pelo auxílio na análise dos difratogramas de raios X.

A professora Dra. Pamela del Castro Mancha Agresti e ao professor Dr. Sidney Nicodemos da Silva pelos ensaios de citotoxicidade e demais ensaios complementares a pesquisa.

Ao técnico e doutorando Sr. Jordânio Samuel Siqueira pelo auxílio no preparo das amostras e na obtenção das imagens de MO e de MEV.

A toda equipe de profissionais que tornou e torna possível do Programa de pós-graduação em engenharia de materiais - Mestrado profissional.

A UNIFEI, pela disponibilização de recursos que garantiram a execução do trabalho.

Ao pesquisador de Iniciação Científica Sr. Matheus Felipe Teodoro Nascimento.

Aos meus colegas da pós-graduação, amigos e família que me apoiaram para a realização deste trabalho.

E a todos aqueles que de alguma forma, direta ou indireta, contribuíram para realização deste trabalho.

EPÍGRAFE

*“O homem que volta ao mesmo rio, nem o rio é o
mesmo rio, nem o homem é o mesmo homem”*

Heráclito

RESUMO

O aço inoxidável austenítico AISI 316L grau ASTM F138:2019 é utilizado como biomaterial metálico em próteses e em equipamentos cirúrgicos. As suas propriedades mecânicas, especialmente a sua elevada resistência à corrosão, associadas a um custo competitivo são facilitadores do seu uso como biomaterial. Entretanto, as características mencionadas podem ser alteradas com o surgimento da fase magnética induzida em processos de conformação mecânica pelo efeito da plasticidade induzida por transformação de fases (efeito TRIP). Essas alterações são indesejadas para o seu uso como biomaterial de acordo com a norma ISO5832:2016. Sendo assim, este estudo teve como objetivo a avaliação das implicações do efeito TRIP na especificação normativa (ISO 5832:2016) para o uso do aço AISI 316L laminado a frio como biomaterial. Logo, o aço inoxidável AISI 316L nas condições como recebido e conformado por laminação a frio, com percentuais de redução de espessura (deformação) de 10%, 20% e 30%, foi estudado por meio das análises mecânica, eletroquímica, morfológica, magnética, cristalográfica, biológica e térmica. O aumento do percentual de deformação aplicada elevou a resistência mecânica à tração e a dureza na escala Vickers das amostras. As curvas de polarização potenciodinâmica mostraram que a resistência à corrosão por pites e a resistência à corrosão diminuíram com o aumento da redução da espessura por laminação a frio. As micrografias de MO e MEV das amostras de aço AISI 316L mostraram a predominância de grãos característicos da fase austenítica, indicando também, o aumento do diâmetro médio do grão com a elevação da redução de espessura por laminação a frio. No ensaio de ferritoscopia, a amostra com 10% de redução de espessura apresentou percentual da fração volumétrica magnética igual a 0,8%, enquanto a amostra com 30% de redução de espessura apresentou o maior percentual magnético, 2,2%. A difratometria de raios X indicou a presença da fase cristalina martensita α' para as amostras com 20% e 30% de redução de espessura. Os resultados obtidos a partir dos ensaios de ferritoscopia e DRX apresentaram evidências do surgimento da fase martensita α' . A análise de citotoxicidade, pelo método de disco-difusão, indicou que não houve a formação de halos de inibição para os percentuais de redução de espessura avaliados. Ensaio realizado após o tratamento térmico de reversão da martensita induzida indicaram a redução da microdureza de todas as amostras, e também a redução do percentual magnético das amostras para o valor máximo de 0,3%. Esses resultados apontam para a reversão da fase martensita induzida para a fase austenita, microestrutura especificada para o uso do aço inoxidável AISI 316L para aplicações como biomaterial metálico segundo a norma ISO 5832:2016.

Palavras-chave: Aços inoxidáveis austeníticos. Biomateriais metálicos. Plasticidade induzida. Martensita induzida por deformação. Martensita alfa linha (α').

ABSTRACT

Austenitic stainless steel AISI 316L grade ASTM F138:2019 is used as a metallic biomaterial in prostheses and surgical equipment. Its mechanical properties, especially its high corrosion resistance, associated with a competitive cost, facilitate its use as a biomaterial. However, the mentioned characteristics can be altered with the emergence of the magnetic phase induced in mechanical forming processes by the effect of plasticity induced by phase transformation (TRIP effect). These changes are undesirable for its use as a biomaterial according to ISO5832:2016. Therefore, this study aimed to evaluate the implications of the TRIP effect in the normative specification (ISO 5832: 2016) for the use of cold-rolled AISI 316L steel as a biomaterial. Soon, AISI 316L stainless steel under the conditions as received and formed by cold rolling, with percentages of thickness reduction (deformation) of 10%, 20% and 30%, was studied through mechanical, electrochemical, morphological, magnetic analyses, crystallographic, biological and thermal. The increase in the percentage of applied deformation increased the mechanical tensile strength and hardness on the Vickers scale of the samples. Potentiodynamic polarization curves showed that pitting corrosion resistance and corrosion resistance decreased with increasing cold rolling thickness reduction. The MO and SEM micrographs of the AISI 316L steel samples showed the predominance of grains characteristic of the austenitic phase, also indicating an increase in the average grain diameter with the increase in thickness reduction by cold rolling. In the ferritometry test, the sample with 10% thickness reduction showed a percentage of magnetic volumetric fraction equal to 0.8%, while the sample with 30% thickness reduction showed the highest magnetic percentage, 2.2%. X-ray diffraction analysis indicated the presence of the α' martensite crystalline phase for samples with 20% and 30% thickness reduction. The results obtained from the ferritometry and XRD tests showed evidence of the emergence of the α' martensite phase. Cytotoxicity analysis, using the disk-diffusion method, indicated that there was no formation of inhibition halos for the thickness reduction percentages evaluated. Tests carried out after the thermal treatment of reversion of the induced martensite indicated the reduction of the microhardness of all the samples, and also the reduction of the magnetic percentage of the samples to the maximum value of 0.3%. These results point to the reversion of the induced martensite phase to the austenite phase, a microstructure specified for the use of AISI 316L stainless steel for applications as a metallic biomaterial according to ISO 5832:2016.

Keywords: Austenitic stainless steels. Metallic biomaterials. Induced plasticity. Deformation-induced martensite. Martensite alpha line (α').

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Corrosão geral e corrosão localizada em superfícies metálicas.....	25
Figura 2 - Corrosão por pites em superfícies metálicas.....	26
Figura 3 - Corrosão por frestas em superfícies metálicas.....	26
Figura 4 - Corrosão sob tensão em superfícies metálicas.....	27
Figura 5 - Ilustração da conformação mecânica de um metal por laminação.	28
Figura 6 - Ilustração da conformação mecânica de um metal no forjamento.....	29
Figura 7 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na trefilação.	29
Figura 8 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na extrusão.....	30
Figura 9 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na conformação de chapas.....	30
Figura 10 - Parâmetros que intervêm no processo de laminação (R: Raio dos rolos; V: Velocidade periférica dos rolos; Vf - Vi: aumento na quantidade de estoque; Vi: Velocidade de entrada do estoque; Vf: Velocidade de saída do estoque; hi: Altura inicial; hf: Altura final; hi – hf: Redução da altura do estoque; α : Ângulo de contato; XY: Comprimento de contato).....	31
Figura 11 - Efeito do cromo na resistência do aço à oxidação.	34
Figura 12 - Comportamento ativo típico dos metais em meio agressivo. (a) Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes. (b) Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes.	34
Figura 13 - Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni.....	37
Figura 14 - Representação da deformação associada à formação da martensita.....	41
Figura 15 - Efeito TRIP durante o teste de tração.	42
Figura 16 - Deslocamento "militar" durante transformação austenita/ martensita.....	43
Figura 17 - Morfologias usuais da martensita: em ripas e em agulhas.....	44
Figura 18 - 1: Haste Intramedular; 2: Prótese de quadril; 3:Fixador externo; 4: Haste intramedular para tibia.....	47
Figura 19 - Amostras do aço AISI 316L como recebidas após o primeiro corte.	49
Figura 20 - Fluxograma dos procedimentos realizados.....	50
Figura 21 - Laminação das amostras do aço AISI 316L.	51
Figura 22 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio.	52
Figura 23 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio para o ensaio de tração.	52

Figura 24 - Esquema simplificado da célula de três eletrodos utilizada no ensaio de polarização potenciodinâmica.....	54
Figura 25 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio respectivamente, após a polarização potenciodinâmica.	54
Figura 26 - Potencial crítico de pite em uma curva de polarização potenciodinâmica anódica. (a) Curva de polarização potenciodinâmica linear com log da corrente x potencial. (b) Curva de polarização potenciodinâmica linear com potencial x log da corrente indicando as regiões ativa, anódica e transpassiva.	55
Figura 27 - Obtenção do Epite através da intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente.....	55
Figura 28 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio preparadas para microscopia optica.	56
Figura 29 - Curvas tensão-deformação das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20%, e 30% de redução de espessura.	60
Figura 30 - Dureza Vickers das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20%, e 30% de redução de espessura.	62
Figura 31 - Curvas do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.	63
Figura 32 - Pites das amostras do aço AISI 316L após o ensaio de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 316L com ampliação de 30×: (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura.	64
Figura 33 - MO das amostras do aço AISI 316L com ampliação de 400×: (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura (ataque eletrolítico em solução de 10% (peso) de ácido oxálico).....	65
Figura 34 - MEV das amostras do aço AISI 316L com ampliação de 1000× (ataque eletrolítico em solução de 10% (peso) de ácido oxálico): (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura.	67
Figura 35 - Quantificação do percentual volumétrico magnético das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.	68
Figura 36 - Difratogramas de raios X das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura.	70
Figura 37 - Variação da largura de pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura.....	71

Figura 38 - Primeiro inóculo de E. coli 11229.	72
Figura 39 - Duplicata do inóculo de E. coli 11229.....	72
Figura 40 - Primeiro inóculo de S. aureus 29213.	72
Figura 41 - Duplicata do inóculo de S. aureus 29213.	72
Figura 42 - Triplicata do inóculo de S. aureus 29213.	73
Figura 43 - Primeiro inóculo de P. aeruginosa 9027.	73
Figura 44 - Duplicata do inóculo de P. aeruginosa 9027.....	73
Figura 45 - Dureza Vickers das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes e após o tratamento térmico de reversão.	74
Figura 46 - Percentual magnético das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes e após o tratamento térmico de reversão da fase martensita....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Principais ligas metálicas e elementos químicos e suas respectivas aplicações na área biomédica.	23
Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço AISI 316L.....	45
Tabela 3 - Composição mássica do aço AISI 316L.....	46
Tabela 4 - Variação do comprimento das amostras na laminação a frio.....	51
Tabela 5 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração.....	53
Tabela 6 - Propriedades mecânicas das amostras obtidas pelo ensaio de tração. (σ_e : limite de escoamento, $\sigma_{Máx}$:limite de resistência à tração; ϵ :modo elástico).....	61
Tabela 7 - Dados obtidos da curva de polarização em solução salina de NaCl a 3,5% em volume, a temperatura ambiente, para as amostras do aço AISI 316L como recebido e com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.	63
Tabela 8 - Tamanho médio de grão ASTM das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT Associação Brasileira de Normas Técnicas
AISI American Iron and Steel Institute
ATCC American Type Culture Collection
ASTM American Society for Testing and Materials
cm Centímetros
CCC Cúbica de Corpo Centrado
CFC Cúbica de Face Centrada
Creq Cromo equivalente
DC Corrente contínua
DIN Deutsches Institut für Normung e.V.
DRX Difractometria de raios X
Ecorr Potencial de corrosão
Epite Potencial de pite
G Tamanho de grão
GPa Giga Pascal
ICDD International Centre for Diffraction Data
Kgf Quilograma-força
kN Quilonewton
MEV Microscopia eletrônica de varredura
MO Microscopia óptica
MPa Mega Pascal
m Mili
mL Mililitros
mm Milímetros
NBR Norma Brasileira
Nieq Níquel equivalente
nm Nanômetros
PSI libra-força por polegada quadrada
s Segundos
SAE Society of Automotive Engineers
TRIP Transformation Induced Plasticity

u.a. Unidimensional

UNS Unified Numbering System

UFC Unidades Formadoras de Colônias em mililitros

LISTA DE SÍMBOLOS

α'	Alfa linha
A	Amper
Å	Angstrom
γ	Austenita
°C	Celsius
l_0	Comprimento original
l_i	Comprimento instantâneo
ε	Deformação de engenharia
Ø	Diâmetro do grão
ε	Épsilon
δ	Ferrita
η	Laves
σ_e	Limite escoamento
$\sigma_{\text{máx}}$	Limite de resistência à tração
\bar{x}	Média aritmética
#	Mesh
μ	Micro
E	Módulo de elasticidade
a	Parâmetro de rede
%	Porcentagem
χ	Qui
σ	Sigma
θ	Teta
ΔE	Variação de potencial
Δl	Variação do comprimento
V	Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivo geral.....	20
2.2 Objetivos específicos.....	20
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1 Biomateriais.....	21
3.1.1 Biomateriais metálicos.....	23
3.1.2 Corrosão em biomateriais metálicos.....	25
3.2 Conformação mecânica.....	28
3.2.1 Laminação.....	30
3.2.2 Laminação a frio.....	32
3.3 Aços inoxidáveis.....	33
3.3.1 Classificação dos aços inoxidáveis.....	35
3.3.2 Sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	36
3.3.3 Formação de fases secundárias e precipitados no sistema ternário Fe-Cr-Ni.....	39
3.3.3.1 Carbonetos.....	39
3.3.3.2 Fases intermetálicas.....	40
3.3.3.3 Martensita induzida por deformação plástica.....	40
3.4 Aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	44
3.4.1 Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L.....	45
3.4.2 Aplicações e utilização do aço inoxidável austenítico AISI 316L como biomaterial.....	47
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 Materiais.....	49
4.2 Procedimento experimental.....	49
4.2.1 Laminação a frio das amostras.....	50

4.2.2 Tração	52
4.2.3 Microdureza Vickers	53
4.2.4 Polarização potenciodinâmica	53
4.2.5 Microscopia óptica	55
4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura	57
4.2.7 Ferritoscopia	57
4.2.8 Difratomia de raios X	57
4.2.9 Citotoxicidade.....	58
4.2.10 Tratamento térmico de reversão da martensita induzida por deformação a frio	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1 Tração	60
5.2 Microdureza Vickers	61
5.3 Polarização potenciodinâmica	62
5.4 Microscopia óptica	65
5.5 Microscopia eletrônica de varredura	67
5.6 Ferritoscopia	68
5.7 Difratomia de raios X	69
5.8 Citotoxicidade.....	72
5.9 Análise da reversão da martensita pelo tratamento térmico de reversão a 750°C.....	73
6. CONCLUSÕES	76
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	78

1. INTRODUÇÃO

Os biomateriais podem ser compreendidos como dispositivos que entram em contato com o sistema biológico, em aplicações diagnósticas, preventivas, cirúrgicas ou terapêuticas. Essa classe de materiais segue em constante aprimoramento, principalmente no que se refere a maior compatibilidade com o tecido humano e a redução de falhas prematuras como, por exemplo, por corrosão ou degradação. O alcance de soluções de saúde inovadoras que elevem a longevidade humana e maior acessibilidade para diferentes classes econômicas também são alvo de pesquisas ^{1,2}.

Dentre as propriedades frequentemente requeridas para os biomateriais, destacam-se: a biocompatibilidade identificada por intermédio hemocompatibilidade, citotoxicidade, alergenicidade, estimulação da adesão e proliferação celular do material; as propriedades físicas, as quais incluem a morfologia da superfície, a energia superficial, o encaixe anatômico, a rugosidade, a porosidade; as propriedades mecânicas como a resistência, alongamento e flexibilidade e as propriedades químicas, como densidade, estabilidade, resistência à esterilização e forma de degradação no organismo humano ¹.

Nesse contexto os aços inoxidáveis austeníticos da série 300 de baixo carbono classificados conforme a *American Iron e Steel Institute* (AISI), são materiais amplamente aplicados como biomateriais metálicos. Esses aços são utilizados principalmente em dispositivos ortopédicos de fixação de fraturas, em concorrência com as ligas de cobalto (do tipo ASTM F75) e de titânio (do tipo ASTM F136) ^{1,2}. A biocompatibilidade desses aços é atribuída a predominância total da sua microestrutura austenítica. Alterações em sua microestrutura, provocadas pelo surgimento de outras fases ou de precipitados podem comprometer a sua utilização como biomaterial ^{3,4}.

Dentro deste contexto, na família dos aços austeníticos, o AISI 316L, destaca-se dentre os demais aços da série AISI 3XX pela sua elevada resistência à corrosão em meios ácidos. Esse, possui também boas propriedades mecânicas, boa trabalhabilidade, disponibilidade e é um aço de domínio tecnológico nacional quanto ao seu processamento. As suas propriedades podem ser atribuídas à presença dos elementos cromo, níquel e molibdênio em sua composição que o tornam uma alternativa viável para utilização como biomaterial metálico ^{3,4}.

Entretanto, o aço inoxidável austenítico AISI 316L apresenta microestrutura metaestável, o que o torna suscetível ao surgimento de outras fases ferromagnéticas, como a martensita alfa linha (α'). A deformação plástica favorece o surgimento dessas fases pelo efeito da plasticidade induzida por transformação de fases ou *transformation induced plasticity*. Esse

efeito ocorre em processos de conformação mecânica a frio, no qual a fase martensita é formada a partir da fase austenítica devido ao efeito energético de empilhamento ^{5,6}.

A formação da fase induzida e o encruamento produzido pela conformação a frio alteram as propriedades mecânicas do aço AISI 316L. Dentre os efeitos gerados estão a elevação do limite da sua resistência mecânica e dureza, efeito que pode ser indesejado, por reduzir a processabilidade do material. Além disso, a martensita induzida diminui a resistência à corrosão desse aço e o torna ferromagnético.

De acordo com a norma ISO 5832-1: 2016 essa transformação de fases compromete a utilização do aço como biomaterial ⁴. A microestrutura dos aços AISI 3XX para aplicação como biomaterial deve ser constituída apenas pela fase austenítica ⁶. Ademais, o aço também não deve apresentar inclusões não metálicas uma vez que elas tendem a aumentar a susceptibilidade à ocorrência de corrosão localizada nos aços AISI 3XX ^{5,7}.

Diante do exposto, o presente trabalho visou estudar o efeito da conformação mecânica por laminação a frio no aço inoxidável austenítico AISI 316L e a sua conformidade com a norma ISO 5832-1 após a laminação. Apesar de possuir excelentes propriedades e da sua biocompatibilidade, o processamento por deformação a frio do aço AISI 316L pode produzir fases indesejadas que limitam sua utilização como biomaterial segundo a norma ISO 5832-1: 2016 ^{2,3,6}. A importância deste estudo é elucidada por sua contribuição na otimização do uso de um biomaterial acessível por seu custo e domínio tecnológico nacional, em relação às outras ligas metálicas equivalentes, a fim de melhor atender a sociedade com segurança.

O aço recebido foi analisado em seu estado original e também conformado por laminação a frio com reduções de espessura de 10%, 20% e 30% para análise das transformações ocorridas no processo. Para a realização deste estudo foram realizados ensaios de: tração uniaxial e microdureza Vickers, para a avaliação das propriedades mecânicas das amostras; polarização potenciodinâmica, para averiguação de mudanças no potencial de corrosão e no potencial de pite nas amostras de aço inoxidável; microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, para verificação da morfologia das fases presentes e das fases induzidas pela conformação mecânica; ferritoscopia, que indicou o percentual de fração volumétrica magnético gerado na deformação a frio nas amostras e a difração de raios X, para identificação cristalográfica das fases presentes.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito TRIP gerado pela laminação a frio no aço inoxidável austenítico AISI 316L e as implicações geradas pela conformação mecânica por laminação a frio no uso desse aço como biomaterial metálico de acordo com a norma ISO 5832-1: 2016.

2.2 Objetivos específicos

Para o estudo do efeito da conformação mecânica por laminação a frio no aço inoxidável austenítico AISI 316L foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos para as amostras do aço AISI 316L como recebido e laminado a frio com 10%, 20% e 30% de redução de espessura:

1. Análise do comportamento sob tração das amostras;
2. Avaliação da dureza superficial das amostras (microdureza Vickers);
3. Avaliação do potencial de corrosão e corrosão por pites das amostras por meio do ensaio de polarização potenciodinâmica;
4. Identificação da microestrutura austenítica do aço AISI 316L, de possíveis fases induzidas por deformação nas amostras, determinação do tamanho e diâmetro médio dos grãos por meio da técnica de microscopia óptica;
5. Identificação por microscopia eletrônica de varredura da estrutura austenítica do aço AISI 316L e de possíveis fases induzidas por deformação nas amostras;
6. Identificação da presença de fases magnéticas por meio da técnica de ferritoscopia;
7. Análise cristalográfica de difração de raios X para identificação das fases presentes nas amostras;
8. Análise de citotoxicidade para verificar a atividade antibacteriana nas amostras
9. Estudo da reversão térmica da fase martensítica induzida.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biomateriais

O termo biomaterial é atribuído às substâncias sistematicamente e farmacologicamente inertes, concebidas para implantação ou incorporação em sistemas vivos ⁸. Dessa forma, os biomateriais são materiais compatíveis com os tecidos vivos que podem ser utilizados na substituição de partes do corpo doentes ou danificadas. Esses materiais podem ser de origem natural ou sintética e não devem produzir substâncias tóxicas que possam causar reações biológicas adversas ⁹.

As propriedades requeridas para a utilização dos biomateriais variam conforme a aplicação desejada. A biocompatibilidade, pode ser avaliada por meio da estabilidade química, da resistência à corrosão, da não carcinogenicidade, e da não toxicidade do material ¹. Além dela, algumas propriedades físicas, mecânicas e químicas de elevada importância para os biomateriais são listadas a seguir:

- Biocompatibilidade: avaliada pela hemocompatibilidade, citotoxicidade, alergenicidade, estimulação de adesão e proliferação celular;
- Propriedades físicas: como morfologia, energia superficial, encaixe anatômico, rugosidade, porosidade, cor, transparência e permeabilidade do material;
- Propriedades mecânicas: como tensão de ruptura, alongamento e flexibilidade;
- Propriedades químicas de densidade, estabilidade, resistência à esterilização e forma de degradação no organismo vivo¹.

Quanto às propriedades biológicas, os biomateriais implantáveis podem ser considerados como: tóxicos, caracterizados por resultarem na morte das células que circundam o implante; não tóxicos, podem causar a formação de um tecido fibroso em torno do implante; bioativos, apresentam em sua constituição fatores de adesão com sítios similares ao do sistema vivo que se envolvem na migração celular; e degradáveis, possibilitam que as células saudáveis circundantes ou nele presentes cresçam e substituam a matriz que constitui o biomaterial ¹.

Outra propriedade a ser ressaltada é a biofuncionalidade, relacionada ao comportamento funcional do biomaterial implantado no organismo. A biofuncionalidade avalia a eficiência do dispositivo em desempenhar a função para substituir de forma semelhante o tecido ou estrutura que estava constituída no corpo humano ^{63, 81}. A biofuncionalidade considera também, o tempo em que o biomaterial irá desempenhar a função de maneira adequada no organismo humano.

Os biomateriais que desempenham as suas funções por longos períodos são classificados como permanentes, e aqueles de curtos períodos, são classificados como biomateriais temporários.

Foco deste trabalho, os aços inoxidáveis 316L, junto as ligas de cobalto-cromo (Co-Cr) e de titânio, destacam-se como os biomateriais metálicos permanentes mais utilizados⁸². Entre os biomateriais metálicos temporários, estão as ligas a base de Mg (Mg puro, liga de Mg-Ca e liga de Mg-Zn), ligas a base de Fe (Fe puro, ligas Fe-Mn) e ligas a base de Zn (puro e suas ligas)^{63, 83}.

No entanto, segundo Chen *et al.* (2015) a falha do implante dentro do paciente pode ocorrer ao longo de um período de meses ou até mesmo anos, dependendo das condições do organismo em que o dispositivo foi implantado, ataque corrosivo, fadiga, material escolhido, fabricação inadequada, complicações pós-operatórias ou mal-uso do implante pelo paciente^{63, 84}. Ressalta-se, que a maioria dos implantes não apresentam falhas durante o tempo em que estão implantadas, casos em que há necessidade da retirada do material por meio de cirurgias são raros^{63, 85}.

Os dispositivos biomédicos respeitam o local do implante, o órgão a ser substituído, se em parte ou no todo (ISO 10993-1 Avaliação biológica de dispositivos médicos - Parte 1: Avaliação e testes dentro de um processo de gerenciamento de risco). Dentre esses dispositivos, destacam-se os utilizados para implantes e para a liberação de medicamentos; órgãos artificiais; curativos; entre muitas outras aplicações¹. A ampla possibilidade de aplicações torna essa classe de materiais extremamente importante para medicina e tem impacto direto na longevidade e qualidade de vida da população mundial¹⁰⁴.

Existe uma demanda crescente por biomateriais para finalidades diversas, o crescimento do mercado de biomateriais acompanha essa demanda. No final dos anos 80, o mercado mundial de biomateriais foi estimado em mais de 5 bilhões de dólares. No ano de 2000 houve um crescimento para 20 bilhões de dólares⁸⁶. Já, no ano de 2021, o mercado global de biomateriais foi estimado em 110 bilhões de dólares com a expectativa de uma movimentação financeira no ano de 2027 para 297,08 bilhões de dólares^{63, 87, 88}.

Apesar dos avanços alcançados nos estudos científicos para o aprimoramento e desenvolvimento dos biomateriais, existe uma necessidade constante da sua otimização para o alcance da durabilidade exigida pelos sistemas vivos. Essa necessidade se deve principalmente à incapacidade de autocura dos biomateriais quando em resposta ao desgaste ou rompimento⁸. Sendo assim, a reprodutibilidade de materiais artificiais com elevado nível de semelhança aos tecidos biológicos é um desafio para a ciência dos biomateriais.

3.1.1 Biomateriais metálicos

Conforme introduzido no tópico anterior, os biomateriais metálicos devem fundamentalmente ser: biocompatíveis, de forma a não produzir reações inflamatórias, tóxicas ou alérgicas; quimicamente estáveis e resistentes à corrosão pelo meio ao qual será exposto, prevenindo a sua degradação no organismo; apresentar boas propriedades mecânicas, como módulo de elasticidade similar ao do osso humano e boa resistência à fadiga ¹.

Quando comparados aos biomateriais poliméricos e cerâmicos, os biomateriais metálicos destacam-se por apresentar excelente desempenho mecânico, principalmente por sua alta resistência à fadiga e a sua resistência à fratura. Portanto, os esforços mecânicos como a componente tensão, nesse caso, são relevantes, pelo elevado número de esforços aos quais o corpo humano está sujeito. Como exemplo desses esforços, em um período de 50 anos uma pessoa poderá ter entre 50 a 100 milhões de ciclos de tensão no quadril função dos movimentos do cotidiano ¹.

Uma outra propriedade mecânica importante é a rigidez ou módulo de elasticidade. Nesse caso, como exemplo, para aplicação em dispositivos de sustentação, o ideal é que ele tenha a sua rigidez o mais próximo ao encontrado no osso humano (tecido duro). Sendo assim, quanto mais próximo o valor do módulo de elasticidade, menores as chances de efeitos indesejados como a redução na densidade óssea ou afrouxamento do implante ^{8,10}.

Os metais mais frequentemente usados para aplicações de carga no corpo humano são os aços inoxidáveis, as ligas à base de cobalto e as ligas de titânio. A Tabela 1 apresenta alguns metais e ligas e suas respectivas aplicações como biomateriais.

Tabela 1- Principais ligas metálicas e elementos químicos e suas respectivas aplicações na área biomédica.

Metal ou liga	Aplicações
Aço inox AISI 316L	Fixação de fraturas, <i>stents</i> , instrumentos cirúrgicos
CP-Ti, Ti-Al-V, Ti-Al-Nb, Ti-13Nb-13Zr, Ti-Mo-Zr-Fe	Substituição de ossos e articulações, implantes dentários, encapsulação de marca-passo
Co-Cr-Mo, Cr-Ni, Cr-Mo	Substituição de ossos e articulações, restaurações e implantes dentários, válvulas cardíacas
Ni-Ti	Placas ósseas, <i>stents</i> , fios ortodônticos
Hg-Ag-Sn	Restaurações dentárias
Prata	Agente antimicrobiano
Platina e Pt-Ir	Eletrodos

Fonte: Adaptado da referência ¹.

Apesar das boas propriedades mecânicas e da biocompatibilidade, por não se assemelham completamente ao tecido humano e serem suscetíveis a reações adversas, nenhum desses materiais são considerados ideais para aplicações como biomaterial. Ou seja, eles são substitutos viáveis que aguardam o avanço científico no desenvolvimento de soluções ainda mais eficazes para a substituição dos tecidos vivos. No entanto, até o momento, para as ligas em acordo com a norma ASTM F138, experiências clínicas de longo prazo mostraram níveis aceitáveis de resposta biológica na utilização desses materiais em aplicações apropriadas ^{7, 8}.

Ainda que não sejam considerados ideais para aplicações biomédicas, devido ao seu desempenho satisfatório, os metais têm sido amplamente utilizados como componentes estruturais visando à substituição, o reforço ou a estabilização dos tecidos rígidos, os quais são constantemente submetidos a altas cargas de tração e compressão. Neste âmbito, as aplicações mais comuns incluem fios, parafusos e placas para fixação de fraturas, implantes dentários e próteses para substituição de articulações ¹.

Como biomateriais, os metais também são empregados na confecção de válvulas cardíacas artificiais, endopróteses expansíveis (*stents*) e dispositivos de estímulo neuromuscular, como os marca-passos cardíacos devido a sua capacidade de condução elétrica ^{11,12,13}. As variadas formas de processamento, boa trabalhabilidade e facilidade de esterilização dos metais os tornam bastante versáteis. Sendo, portanto, amplamente utilizados também em instrumentos cirúrgicos como: tesouras, agulhas, fórceps, pinças e afastadores ^{11, 43}.

As propriedades dos metais são explicadas por suas ligações metálicas, nas quais os cátions estreitamente unidos em sólidos cristalinos, são rodeados por um mar de elétrons moveis. Nesse modelo os elétrons de valência ficam livres, porém o sólido permanece unido pela atração eletrostática entre os cátions e os elétrons. A livre movimentação dos elétrons permite que sejam bons condutores elétricos e térmicos, sejam maleáveis e dúcteis. Na deformação em resposta a uma força aplicada, o mar de elétrons protege os cátions um dos outros, impedindo a repulsão entre eles garantindo que permaneçam unidos ^{14,15}.

Ademais, as fortes ligações metálicas formadas são responsáveis pelas boas propriedades mecânicas desses materiais e o retículo cristalino tridimensional, ordenado e repetido que lhes confere elevada densidade. Contudo é importante destacar que os materiais metálicos são susceptíveis a corrosão ^{14,15}.

A condição supracitada, ou seja, a resistência à corrosão dos metais é um fator relevante para aplicação como biomaterial, uma vez que, os fluidos corpóreos contêm substâncias

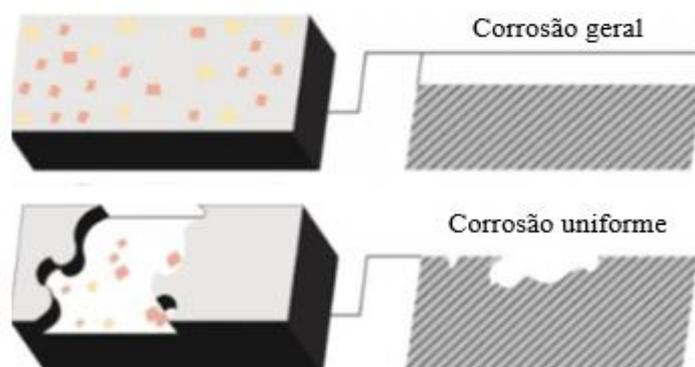
agressivas aos metais como o oxigênio dissolvido, proteínas e íons, como cloreto e hidróxidos¹⁵. Dentro deste contexto, a exposição ao sistema biológico pode acelerar a degradação dos metais por processos corrosivos. Em implantes ortodônticos, há ainda a variação de temperatura, e do pH, dentre outras propriedades físicas e químicas dos alimentos e a presença do biofilme microbiano. Além disso, a ação de cargas mecânicas que geram atrito e deslizamento podem provocar a liberação indesejada de partículas metálicas no organismo^{8,16}.

Portanto os biomateriais metálicos implantados no organismo, em função dos mecanismos de desgaste e corrosão, podem comprometer a integridade mecânica e estrutural biomaterial implantado favorecendo a sua falha precoce. Geralmente os produtos da degradação dos implantes são associados a osteólise, inflamações, reações alérgicas e vasculites, acúmulo de íons metálicos em órgãos, teratogenicidade e câncer^{11,17,18,19}. Ressalta-se que esses efeitos não são comuns, e as normas de referência asseguram que os de resposta biológica desses materiais são aceitáveis.

3.1.2 Corrosão em biomateriais metálicos

A superfície dos implantes metálicos pode sofrer corrosão geral, caracterizada pela velocidade uniforme sobre toda a superfície e pela perda de espessura, ou a corrosão localizada, na qual uma pequena área da superfície do metal é afetada com velocidade de corrosão elevada, Figura 1. A corrosão localizada pode ser do tipo: puntiforme ou por pites, em frestas, seletiva, sob tensão e intergranular.

Figura 1 - Corrosão geral e corrosão localizada em superfícies metálicas.



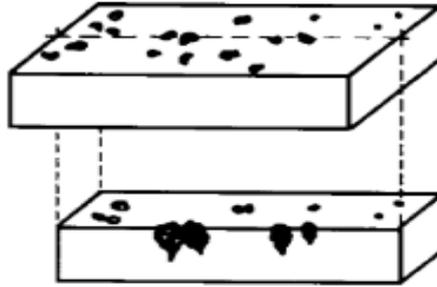
Fonte: Adaptado da referência¹¹⁵.

Entre as formas mais comuns de corrosão em implantes metálicos, destacam-se a corrosão por pites, em frestas e por desgaste^{89,93}:

- Corrosão por pites: ocorre na superfície do material, provoca uma cavidade geralmente pequena e com profundidade maior que o seu diâmetro. A presença

de inclusões metálicas e não metálicas são fatores determinantes na iniciação dos pites. O desenvolvimento da corrosão em torno da inclusão pode, por exemplo, reduzir a razão de Fe e Cr da liga. A parte inferior das cabeças dos parafusos implantados são as mais afetadas por esse tipo de corrosão, Figura 2^{63, 91}.

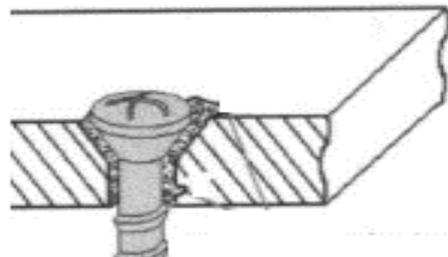
Figura 2 - Corrosão por pites em superfícies metálicas.



Fonte: Adaptado da referência¹¹⁶.

- Corrosão em frestas: ocorre dentro de frestas e áreas encobertas das superfícies de metais expostos à meio corrosivos. Para o desencadeamento do processo corrosivo a fresta deve ser larga o suficiente para entrada da solução, porém estreita para manter a zona estagnação. Os aços inoxidáveis são sensíveis a esse tipo de corrosão, a ausência de oxigênio e a acumulação de ácidos e agentes contaminantes, principalmente cloretos favorecem o início do processo corrosivo. Em biomateriais, a corrosão em fresta é comum abaixo da cabeça de parafusos onde ocorre a fixação com a placa e nas intersecções de partes de materiais, Figura 3^{63, 91}.

Figura 3 - Corrosão por frestas em superfícies metálicas.



Fonte: Adaptado da referência¹¹⁷.

- Corrosão sob tensão: ocorre pela junção de uma tensão aplicada e um meio corrosivo. O trincamento é geralmente transgranular pelo rompimento de todo o grão sem preferência de propagação segundo os contornos de grãos e de modo perpendicular a tensão aplicada. A trinca pode variar de simples até uma ramificação extrema e o aumento da tensão aplicada reduz o tempo necessário

para que o trincamento ocorra. Os esforços de tensão podem ser desde o uso do material metálico a tensão residual dos processos de encruamento e tensões térmicas advindas da fabricação das peças. Ambientes com soluções de HCl, MgCl₂, BaCl₂, NaCl, H₂O₂, água do mar, H₂S, soluções NaOH, H₂S e vapores condensados de águas com cloretos favorecem a corrosão sob tensão nos aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis com baixo limite de escoamento são resistentes à corrosão sob tensão por cloretos, quando não contém níquel ou quando o teor desse elemento é superior a 30%, Figura 4 ^{63, 93}.

Figura 4 - Corrosão sob tensão em superfícies metálicas.



Fonte: Adaptado da referência ¹¹⁶.

A maior parte das falhas nos implantes de aço inoxidável 316L são relacionadas à corrosão por pite e em fresta. A corrosão por pite que induz as trincas por fadiga e a fragilização por corrosão sob tensão ⁹². Quanto aos tipos de corrosão intragranular e seletiva ou galvânica:

- Corrosão intragranular: é provocada pelo ataque localizado nos contornos de grãos do metal ou liga e nas regiões adjacentes sem ataque significativo no interior do grão. Nesse tipo de corrosão ocorre o descascamento de grãos e a perda da resistência mecânica do metal. Aços aquecidos a temperaturas superiores a 400°C na utilização ou em processos de fabricação são mais propícios a sofrerem corrosão intergranular. Entre as principais causas da corrosão intergranular destacam-se: impurezas nos contornos de grãos, enriquecimento ou empobrecimento dos elementos de liga próximo aos contornos de grãos ^{93, 94}.
- Corrosão seletiva ou galvânica: há a remoção preferencial de um ou mais elementos da liga. Ocorre quando metais diferentes estão em contato com um eletrólito, por influência metalúrgica, do ambiente a que o material está exposto e a química da água. Se a corrente elétrica corre entre os dois, o metal menos nobre corrói mais rápido do que se os materiais não estivessem em contato ^{93, 94}.

3.2 Conformação mecânica

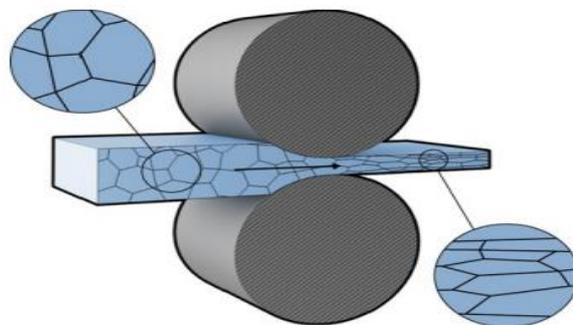
Os processos de conformação mecânica promovem alterações na geometria do material, ou seja, modificações na forma do material que são resultados diretos da deformação plástica. A deformação plástica ocorre por intermédio de forças aplicadas de forma direta ou indireta, utilizando-se de ferramentas adequadas. Entre as vantagens da conformação mecânica destacam-se o bom aproveitamento material (baixo índice de perdas), velocidade de execução, possibilidade de controle das propriedades mecânicas e a possibilidade de controlar, com grande precisão e tolerância dimensional ⁴⁸.

No que diz respeito a temperatura os processos de conformação mecânica são classificados de acordo com a temperatura de recristalização como processos de trabalho a frio, trabalho a morno e trabalho a quente. O trabalho a quente objetiva reduzir os esforços de conformação, além de permitirem a recristalização do material. No trabalho a frio não ocorre a recristalização, enquanto no trabalho a morno, ocorre uma recuperação, e também não permite a recristalização do material ⁴⁹.

Os processos de fabricação mecânica são essenciais para o desenvolvimento de uma infinidade de produtos, dos mais simples, aos mais complexos. De acordo com o tipo de esforço, a deformação do material, a variação relativa da espessura da peça, o regime da operação de conformação e o propósito da deformação são classificados como processos de conformação ⁴⁹:

- 1) Laminação: é o conjunto de processos em que o material passa através da abertura entre cilindros que giram reduzindo a sua seção transversal. São obtidos placas, chapas, barras de diferentes seções, trilhos, perfis diversos, anéis e tubos como produto final, Figura 5.

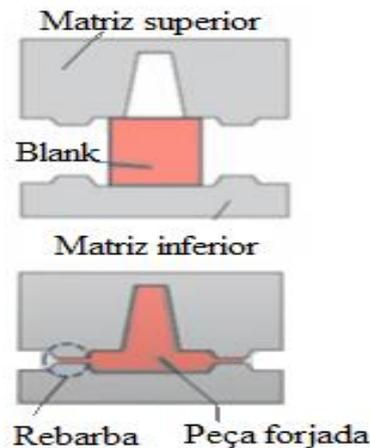
Figura 5 - Ilustração da conformação mecânica de um metal por laminação.



Fonte: Adaptado da referência ⁵⁰.

- 2) Forjamento: representa a conformação por esforços compressivos fazendo o material assumir o contorno da ferramenta conformadora, chamada matriz ou estampo. Entre os produtos do forjamento estão moedas, parafusos, âncoras e virabrequins, Figura 6.

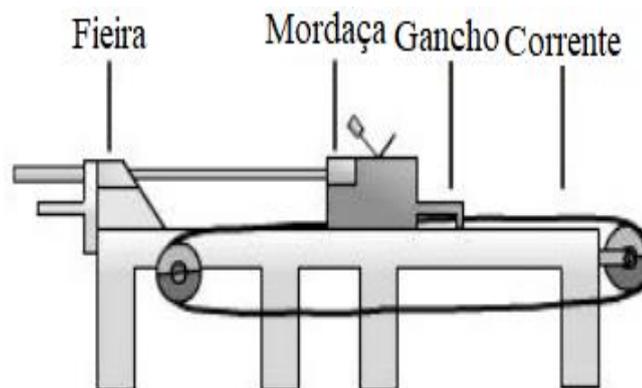
Figura 6 - Ilustração da conformação mecânica de um metal no forjamento.



Fonte: Adaptado da referência ¹¹⁸.

- 3) Trefilação: processo no qual ocorre a redução da seção transversal de uma barra, fio ou tubo. O material é puxado através de uma ferramenta, fieira ou trefila, em forma de funil. Esse processo é comumente utilizado para obtenção de fios de todo tipo, Figura 7.

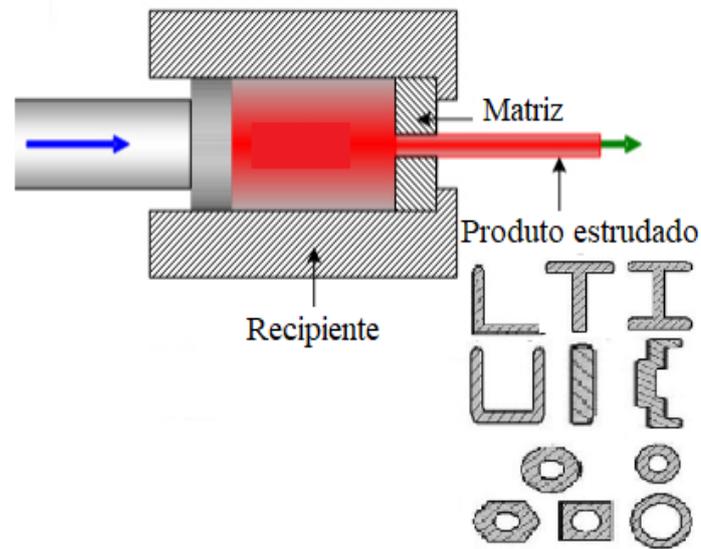
Figura 7 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na trefilação.



Fonte: Adaptado da referência ⁴⁹.

- 4) Extrusão: é o processo em que a peça é empurrada contra a matriz conformadora, com redução da sua seção transversal. Como produto final são obtidas barras, perfis (esquadrias de alumínio) e tubos, Figura 8.

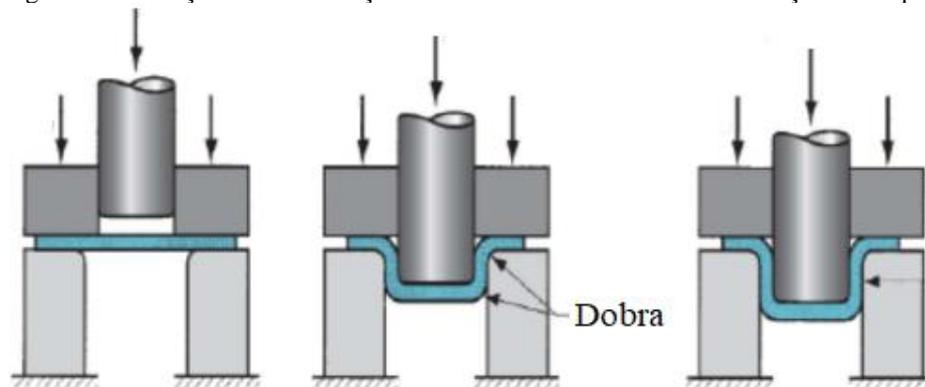
Figura 8 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na extrusão.



Fonte: Adaptado da referência ¹¹⁸.

- 5) Conformação de chapas: compreende as operações com chapas, incluindo o corte, o dobramento e a estampagem. Produtos como arruelas, painéis e enlatados são obtidos no processo, Figura 9 ⁴⁹.

Figura 9 - Ilustração da conformação mecânica de um metal na conformação de chapas.



Fonte: Adaptado da referência ¹¹⁴.

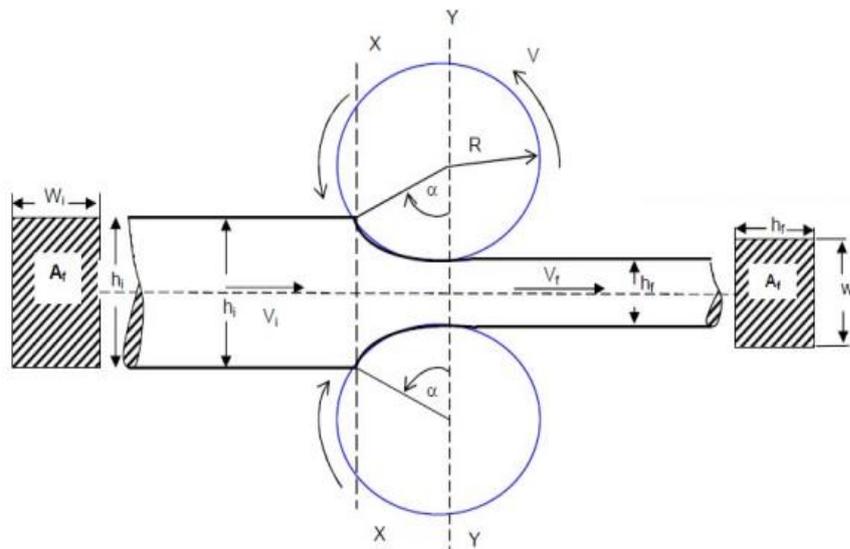
3.2.1 Laminação

A laminação é o processo de conformação mecânica no qual o metal é deformado plasticamente pela ação de rolos giratórios que os comprime com a aplicação direta de força resultando na redução de sua espessura e no aumento do seu comprimento, o princípio básico de operação pode ser observado na Figura 5. O material a ser laminado é submetido a tensões compressivas, resultante da ação direta de dois rolos que giram em sentidos opostos, resultando em tensões cisalhantes superficiais, promovida como resultante do atrito entre os rolos e o

material. O atrito gerado é responsável também pelo tracionamento do material que atua agarrando e em seguida puxando o metal para fora do espaço entre os rolos de laminação ⁵⁰.

Para que o metal em laminação adentre os cilindros, a componente da força de fricção deve ser igual ou superior à componente horizontal da força normal. Alguns fatores como o diâmetro, a taxa de redução, velocidade e temperatura influenciam no agarramento pela força de fricção do seguinte modo: quanto maior o diâmetro do cilindro, melhor o agarramento, pois maior a área de contato e maior o atrito entre as áreas; quanto menor a taxa de redução, mais fácil o agarramento; quanto menor a velocidade relativa entre superfícies que se tocam, maior o atrito entre elas; quanto maior a temperatura do metal e dos cilindros, menor o coeficiente de atrito, Figura 10 ⁵¹.

Figura 10 - Parâmetros que intervêm no processo de laminação (R: Raio dos rolos; V: Velocidade periférica dos rolos; $V_f - V_i$: aumento na quantidade de estoque; V_i : Velocidade de entrada do estoque; V_f : Velocidade de saída do estoque; h_i : Altura inicial; h_f : Altura final; $h_i - h_f$: Redução da altura do estoque; α : Ângulo de contato; XY: Comprimento de contato).



Fonte: Referência ⁵⁰.

O laminador é composto por um conjunto de rolos, mancais, uma carcaça que envolve todo o conjunto e um motor que fornece potência aos rolos e controla a velocidade de rotação. Existem variados tipos de laminadores, o laminador duo possui dois rolos com o mesmo diâmetro girando no mesmo sentido. No laminador duo reversível o sentido de rotação dos rolos pode ser invertido e o material pode passar para frente e para trás entre eles. Existem também laminadores com quatro ou mais rolos que funcionam como rolos de suporte ou sustentação ⁵¹.

Quanto à temperatura, o material pode ser laminado a quente, normalmente em temperatura superior à sua temperatura de recristalização, temperatura compreendida entre 0,3

e 0,5 da sua temperatura fusão, ou laminado a frio em temperatura inferior à de recristalização. Geralmente a laminação a quente antecede a laminação a frio, que por sua vez, melhora o controle de espessura e faz o refinamento final da microestrutura do material ^{50, 51}.

A laminação a quente faz o desbaste do metal obtido por lingotamento contínuo reduzindo a sua espessura, refinando também a microestrutura dos grãos do metal. Após os grãos sofrerem a deformação, eles “cristalizam-se” mantendo uma microestrutura equiaxial que previne o material de sofrer aumento de dureza por trabalho a frio. O produto final obtido normalmente possui formato de chapa, tira ou folha e possui ótimas propriedades mecânicas ⁵¹.

De acordo com a geometria, os produtos da laminação podem ser laminados de planos, de seções e perfilados. A laminação de planos é a forma mais básica de laminação com o material de entrada e os produtos tendo uma seção retangular. Os produtos laminados planos são as tiras e folhas, com espessura menor do que 6 mm e largura superior a 600 mm, usualmente produzidas sob a forma de bobinas, e as chapas (*plates*), com espessura igual ou maior do que 6 mm e largura superior a 250 mm ⁵¹.

Na laminação de seções e produtos perfilados, os produtos finais são barras (redondas, chatas, quadradas, sextavadas), seções estruturais (cantoneiras, canais, perfis leves e pesados), perfis especiais como trilhos, guias de elevadores, anéis e outros e arames (os denominados fio-máquina (*wire rods*)). Os produtos laminados a frio também incluem, além das tiras e folhas, barras e arames, estes particularmente de ligas não ferrosas ⁵¹.

3.2.2 Laminação a frio

A laminação a frio é uma operação de conformação complementar, que sucede à laminação a quente e fornece produtos com boa tolerância dimensional, microestrutura refinada e boas propriedades mecânicas. Esse processo de conformação mecânica produz aumento na dureza do material e perda de ductilidade devido ao encruamento do metal, além disso, melhora o acabamento superficial e facultam graus de tolerâncias mais estreitos.

O aço laminado a frio é essencialmente o aço laminado a quente que teve processamento adicional. Por estar abaixo da temperatura de recristalização na laminação a frio o aço apresenta maior resistência à deformação plástica e a laminação ocorre em menor intensidade, quando comparada a laminação a quente ^{52,53}. A laminação, é junto ao forjamento, uma das formas usuais de processamento de materiais metálicos para utilização em implantes ⁸⁶.

Dentre as principais vantagens da laminação a frio destacam-se: o aumento do rendimento e as forças de tração, muitas vezes eliminando tratamentos térmicos onerosos; o

giro elimina as imperfeições da superfície; a retificação reduz a faixa de tolerância do tamanho original; o polimento melhora o acabamento da superfície. Além disso, geralmente os produtos da laminação a frio apresentam acabamento superficial, tolerância, concentricidade e retidão superiores aos aços laminados a quente ⁵².

A ductilidade do material sensivelmente diminuída pelo encruamento associado à deformação plástica introduzida na conformação mecânica pode ser restaurada por meio de tratamentos térmicos de recozimento, principalmente por recristalização. A camada de óxido formada sobre a superfície do aço laminado em decorrência do aquecimento realizado no recozimento, geralmente é dissolvida em soluções ácidas por meio do processo da decapagem. A intercalação entre os tratamentos térmicos de recozimento e sucessivas laminações permite reduções de 50% a 90% na espessura das chapas laminadas ^{52,54}.

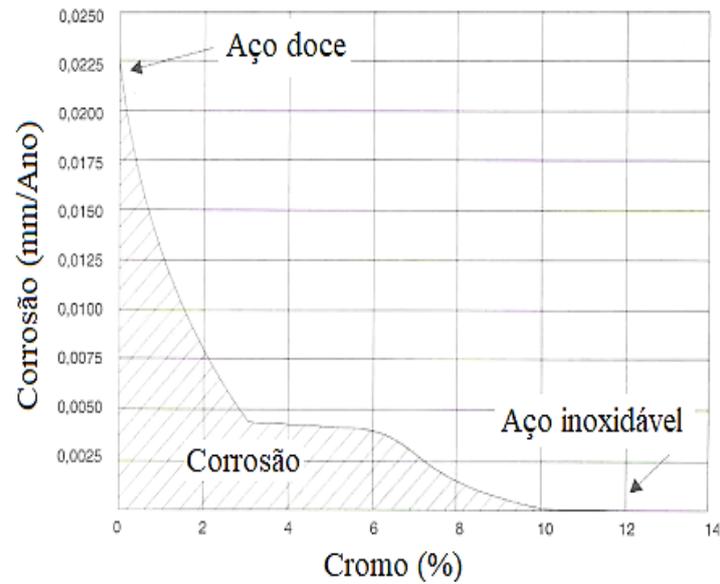
3.3 Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis possuem boas propriedades mecânicas, boa processabilidade, alta disponibilidade e baixo custo quando comparados com outras ligas ^{20,21}. São materiais de fácil limpeza, totalmente recicláveis, ambientalmente neutros e inertes, além de não lixiviarem compostos em contato com a água. Esses aços desempenham um papel de destaque em indústrias de energia, transporte, construção, pesquisa, medicina, alimentos e logística ²².

As ligas de aços inoxidáveis são compostas principalmente pelos elementos químicos ferro, carbono e cromo e outros elementos que acentuam as suas propriedades físicas e químicas para uma diversa gama de aplicações. Os elementos de adição frequentemente utilizados são o níquel e o molibdênio que respectivamente melhoram principalmente a resistência à corrosão e torna a liga mais dúctil. Entretanto, o carbono presente na estrutura desses aços pode formar precipitados de carbonetos de cromo nos contornos dos grãos, enfraquecendo a camada de passivação e tornando-o suscetível à corrosão ²³.

De modo geral, os aços inoxidáveis destacam-se por possuir excelente resistência à corrosão. Eles contêm um mínimo de 11% de cromo em sua composição mássica, de acordo com o gráfico da Figura 11, esse percentual permite que as ligas ferro-cromo sejam resistentes a corrosão atmosférica. A boa resistência à corrosão das ligas ferro-cromo com esse percentual de cromo é atribuída a formação da camada superficial protetora de óxido de cromo quando exposto em atmosfera contendo oxigênio ^{24, 93}.

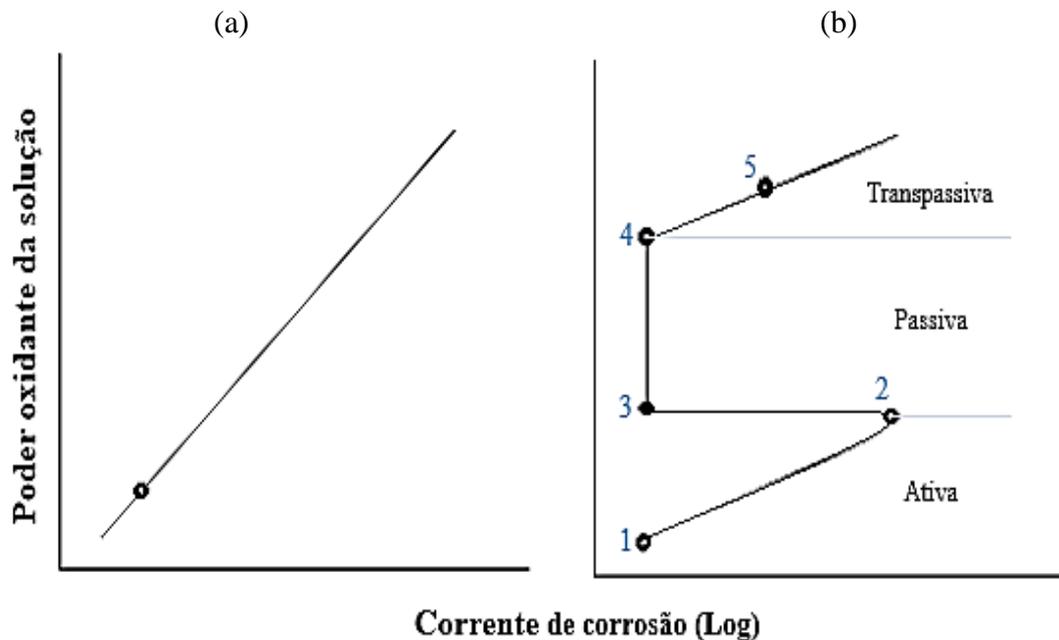
Figura 11 - Efeito do cromo na resistência do aço à oxidação.



Fonte: Adaptado da referência ⁹⁵.

Os aços inoxidáveis apresentam comportamento passivo em soluções ácidas oxidantes. A Figura 12(a) mostra o comportamento ativo típico dos metais em meio agressivo, como em uma solução ácida oxidante. Nessas condições, o metal é suscetível a corrosão, e a sua taxa de corrosão cresce rapidamente com o aumento do poder oxidante da solução.

Figura 12 - Comportamento ativo típico dos metais em meio agressivo. (a) Comportamento ativo de um metal em soluções ácidas oxidantes. (b) Comportamento passivo de um metal em soluções ácidas oxidantes.



Fonte: Adaptado da referência ⁹³.

Já os aços inoxidáveis (Figura 12(b)), na região de atividade, entre os pontos 1 e 2, apresentam comportamento semelhante aos demais metais. Porém, com o aumento do poder oxidante da solução ocorre uma grande redução na taxa de corrosão. Na região de passividade, entre os pontos 3 e 4, mesmo com o aumento do poder oxidante da solução não há aumento na taxa de corrosão. Na região de transpassividade, apenas a partir do ponto 4, a taxa de corrosão aumenta novamente com o aumento do poder oxidante da solução ⁹³.

Portanto, o cromo é o elemento de liga que torna o aço inoxidável, principal responsável por sua resistência à corrosão em meios agressivos e permite a inexistência de manchas em sua superfície ⁹³. O cromo é também considerado alfacênico por ser responsável pela estabilização da ferrita. O cromo induz o encolhimento da região da fase austenita e aumenta a região da fase ferrítica. Para composições com alto teor de cromo e muito baixo carbono, a ferrita está presente como uma fase única até a temperatura *solidus* ²⁴.

Os processos corrosivos que afetam o aço inoxidável estão relacionados a danos permanentes no seu filme passivo, seja por colapso completo ou local. O ambiente químico, pH, temperatura, acabamento de superfície, design de produto, método de fabricação, contaminantes e procedimentos de manutenção afetam o comportamento de corrosão de aço inoxidável e o tipo de corrosão, que pode ocorrer ^{96,97}.

3.3.1 Classificação dos aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são classificados de acordo com a sua microestrutura cristalina e mecanismo de endurecimento como aços inoxidáveis ferríticos, aços inoxidáveis martensíticos e aços inoxidáveis austeníticos ²⁴.

Os aços inoxidáveis ferríticos contêm teores de até 30% de cromo e menos de 0,12% de carbono em sua composição mássica. Esses aços possuem estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e apresentam boa resistência mecânica devido ao endurecimento por deformação ²⁴. Além disso, são magnéticos, não podem ser tratados termicamente, possuem excelente resistência à corrosão e conformabilidade moderada. São utilizados principalmente em sistemas de exaustão de carros, correntes transportadoras, utensílios de cozinha, caldeiras, eletrodomésticos, guarnições, louças, aquecimento, tanques de água quente e tubos ²².

Para os aços inoxidáveis martensíticos o teor mássico de cromo varia entre 10,5% e 17%, enquanto para o carbono essa variação fica 0,1% e 1,0%. A partir dessa composição obtém-se martensita com durezas variáveis, boa resistência mecânica e à corrosão. A sua estrutura cristalina é a tetragonal de corpo centrado e as suas propriedades tornam essas ligas

atraentes para a fabricação de ferramentas de corte de alta qualidade, rolamentos de esferas, válvulas, molas, entre outros produtos ²².

Já os aços inoxidáveis austeníticos apresentam teor mássico de carbono compreendido entre 0,015% e 0,10%, de cromo entre 16% e 21%, de níquel entre 6% e 26% e 0% a 7% de molibdênio. Esses aços possuem excelente ductilidade, soldabilidade, conformabilidade e resistência à corrosão, a sua estrutura cristalina é a cúbica de faces centradas. A resistência mecânica é obtida pelo endurecimento por solução sólida, que pode ser aumentada pelo trabalho a frio. O níquel atua como estabilizador da austenita, pois aumenta o campo de austenita praticamente eliminando a ferrita de ligas Fe-Cr-C. Se o teor mássico de carbono estiver abaixo de 0,03%, os carbonetos não se formam e o aço é constituído de austenita à temperatura ambiente ¹.

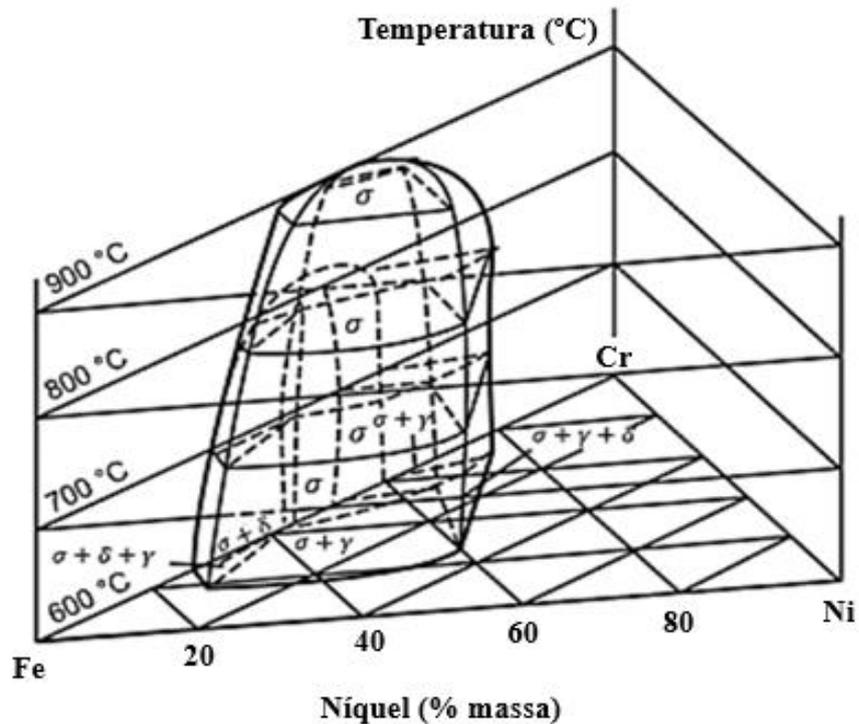
As ligas dos aços inoxidáveis austeníticos não podem ser endurecidas por tratamento térmico. São também ligas não magnéticas, o que pode ser uma vantagem para muitas aplicações, como as próteses endovasculares (*stents*) fabricadas com aços inoxidáveis do tipo AISI 316L²⁴. Dentre os produtos obtidos estão os destinados ao mercado de biomateriais, caldeiras, aeronáutica, componentes eletrônicos, equipamentos ferroviários, tubos, tanques químicos e tonéis de alimentos, aplicações marítimas e contêineres ²².

A partir dessa terceira classe apresentada são derivados os aços austeníticos com manganês, são os aços ao cromo manganês, com teor mássico de níquel inferior a 5%. Esses aços são utilizados principalmente na fabricação de tanques de asfalto, tubos, recipientes de alimentos, silos, correntes transportadoras e solas de segurança; e também os aços austeno-ferríticos conhecidos como duplex, com teor mássico entre 0% e 4% de molibdênio, 1% a 7% de níquel, 21% a 26% de cromo e 0,02% de carbono. Os aços duplex são utilizados principalmente nas indústrias do petróleo, gás, papel e celulose, setores de dessalinização, química ²².

3.3.2 Sistema ternário Fe-Cr-Ni

O diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni é o diagrama básico de referência para os aços inoxidáveis, a sua vista tridimensional é mostrada na Figura 13.

Figura 13 - Vista tridimensional do diagrama de equilíbrio ternário Fe-Cr-Ni.



Fonte: Referência ²⁸.

Além do elemento ferro, o cromo é adicionado ao sistema para aumentar a resistência à corrosão das ligas, enquanto o níquel atua como estabilizante da austenita ^{25,26}. No sistema ternário Fe-Cr-Ni, estão presentes as três fases sólidas encontradas com maior frequência nos aços inoxidáveis: austenita (γ), ferrita (δ) e sigma (σ), essa última, fase intermetálica, cujo intervalo de composição aumenta conforme a temperatura está abaixo de aproximadamente 900°C ²⁷.

A fase formada varia de acordo com a temperatura e composição mássica dos elementos do sistema. Além disso, outros elementos de liga presentes na composição química do aço, ainda que em pequenos teores, podem alterar de forma significativa as regiões de estabilidade das fases nos diagramas de equilíbrio ²⁸. São quatro os modos de solidificação identificados para esses aços ^{26,29}.

- Mecanismo 1: Líquido \rightarrow Líquido + $\delta \rightarrow \delta$
- Mecanismo 2: Líquido \rightarrow Líquido + $\delta \rightarrow$ Líquido + $\delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma$
- Mecanismo 3: Líquido \rightarrow Líquido + $\gamma \rightarrow$ Líquido + $\gamma + \delta \rightarrow \gamma + \delta$
- Mecanismo 4: Líquido \rightarrow Líquido + $\gamma \rightarrow \gamma$

As ligas do sistema ternário Fe-Cr-Ni apresentam em sua composição química elementos que estabilizam a ferrita (CCC) e elementos que estabilizam a austenita (CFC) ²⁶.

Logo, existem expressões cromo e níquel equivalentes, que agrupam esses elementos de acordo com seu caráter ferritizante ou austenitizante, a fim de avaliar o efeito na estrutura obtida após a solidificação.

A razão entre as expressões cromo e níquel é utilizada para prever o modo de solidificação dos aços inoxidáveis austeníticos. O valor resultante dessas expressões pode variar devido a divergência nas expressões utilizadas para cálculo dos valores de cromo equivalente (Creq) e níquel equivalente (Nieq). A estabilização das fases austenita e ferrita de acordo com o estudo realizado por Suutala *et al.* (1980), segue a seguinte relação Creq/Nieq^{26, 28, 29,30}:

- Creq/ Nieq < 1,5: Austenita como fase primária na solidificação, para relações Creq/ Nieq mais altas poderia ocorrer a formação de ferrita ao final da solidificação.
- Creq/ Nieq > 1,5: Solidificação teria início com a formação de ferrita.
- Creq/ Nieq entre 1,5 e 2,0: Transição para a austenita ainda durante a solidificação.
- Creq/ Nieq > 2,0: Solidificação se encerraria com a formação de ferrita, havendo a formação de austenita somente no estado sólido.

A fase ferrita δ está presente na microestrutura da maioria dos aços inoxidáveis austeníticos após a solidificação ou após exposição a temperaturas acima de 1100°C. Para temperaturas de envelhecimento ou serviço abaixo da temperatura de 900°C, a ferrita se decompõe em austenita e fases intermetálicas. No estado sólido, a ferrita remanescente do processo de solidificação pode sofrer as seguintes transformações^{26, 29}:

- $\delta \rightarrow \gamma + \delta$: crescimento da austenita para a ferrita remanescente do processo de solidificação, pode ocorrer a estabilização da ferrita devido à segregação de elementos ferritizantes para esta fase durante a transformação no estado sólido.
- $\delta \rightarrow \gamma + \text{carbonetos}$: No resfriamento, a partir de uma reação eutetóide, a ferrita pode se decompor em austenita e carbonetos. A formação inicial da austenita promove a concentração de elementos ferritizantes como o Cr, W e Mo, elementos fortes formadores de carbonetos.
- $\delta \rightarrow \gamma + \sigma$: Os elementos Cr, Mo e W também são promotores de fase sigma, uma vez que essas regiões estejam empobrecidas de carbono e níquel, a formação de fase sigma é favorecida frente a formação de carbonetos.

3.3.3 Formação de fases secundárias e precipitados no sistema ternário Fe-Cr-Ni

3.3.3.1 Carbonetos

Os principais carbonetos encontrados nos aços inoxidáveis austeníticos são: MC, M₆C, M₂₃C₆ e M₇C₃, apresentados em ordem decrescente de estabilidade termodinâmica. Os carbonetos MC (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb e Ta; estruturas cúbicas de face centrada) apresentam comumente, estabilidade menor que os nitretos e sulfetos correspondentes, a sua solubilidade na matriz é maior e podem ser dissolvidos parcialmente em tratamentos térmicos posteriores de solubilização. Quando presentes como carbonetos primários, são grosseiros, incoerentes, e têm pequeno efeito nas propriedades mecânicas do aço^{26,27,31}.

Os precipitados secundários MC são finos e precipitam preferencialmente em discordâncias presentes nos defeitos de empilhamento no interior dos grãos e têm efeitos significativos nas propriedades mecânicas e de corrosão. Embora as diferenças de parâmetros de rede entre a austenita (aproximadamente 3,6Å) e os carbonetos MC (aproximadamente 4Å) estejam acima de 10%, são encontradas frequentemente relações de orientação entre as duas fases. Presentes em pequena quantidade ou ausentes nos aços inoxidáveis austeníticos, os carbonetos do tipo M₆C (M = Fe, Mo, Nb, Cr, Si; CFC) possuem estrutura cristalina do tipo CFC e são encontrados em aços principalmente ligados com Mo e W^{26,27}.

A exposição dos aços inoxidáveis austeníticos a temperaturas entre 700°C e 1050°C leva a precipitação de carbonetos secundários finos dispersos na matriz delineando a estrutura dendrítica formada. Os carbonetos formados são do tipo M₂₃C₆ (M= Cr, Fe, Mo; CFC) e precipitam sucessivamente em contornos de grãos, de macla, inclusões e posteriormente no interior dos grãos em discordâncias e defeitos de empilhamento^{26,27}.

A história térmica do aço afeta consideravelmente a composição química dos carbonetos. Tanto em aços estabilizados quanto em aços não estabilizados ocorre dissolução de carbonetos para tempos longos de envelhecimento, dando lugar para fases intermetálicas mais estáveis como Sigma, Qui e fase de *Laves* (intermetálicas). Os carbonetos são geralmente indesejáveis nos aços inoxidáveis austeníticos por favorecerem a ocorrência de corrosão intergranular. Entretanto, trabalhos da literatura mostraram que o M₂₃C₆ tem efeito positivo na ductilidade em fluência, por dificultar o escorregamento de contornos de grão em altas temperaturas^{26,27,32}.

3.3.3.2 Fases intermetálicas

As fases intermetálicas Sigma (σ), Qui (χ) e fase de *Laves* (η) são observadas com frequência em aços inoxidáveis austeníticos. São fases que competem entre si durante a precipitação. A fase σ , assim como a fase χ , fragiliza o material e empobrece a matriz em Cr, Mo, Ti, Nb e V, sendo ambas indesejadas para essas ligas ²⁶. A perda de ductilidade, tenacidade e resistência à corrosão também são consequências indesejáveis da precipitação de fases proveniente da fase austenítica. Ao contrário da fase sigma, a precipitação das fases Qui e *Laves* são favorecidas em aços com teores de C e de Mo mais altos, devido à maior solubilidade desses elementos nessas fases ^{32, 80}.

A fase sigma apresenta estrutura tetragonal de corpo centrado, a sua cinética de precipitação é lenta, devido à dificuldade de nucleação e crescimento. A sua nucleação ocorre de modo incoerente com a matriz em locais de alta energia, tais como junções triplas de grãos, contornos de grão e em contornos de macla. Enquanto o seu crescimento depende da difusividade dos elementos substitucionais, geralmente baixa. Uma vez que a fase sigma não dissolve elementos intersticiais (C, B e N), há a necessidade do empobrecimento prévio desses elementos na matriz por meio da precipitação de carbonetos e boretos, para sua posterior precipitação ^{26,27}.

A composição química da fase χ é semelhante a composição química da fase σ , no entanto, a fase χ pode dissolver elementos intersticiais como o carbono. Além disso, a fase χ apresenta-se com diversas morfologias e nucleação coerente com a matriz. As fases η que ocorrem frequentemente nos aços inoxidáveis austeníticos são hexagonais do tipo $MgZn_2$, sendo as mais frequentes Fe_2Mo , Fe_2Ti , Fe_2Nb ou uma mistura delas. Geralmente, essa fase é estável abaixo de 850°C, mas sua estabilidade depende fortemente dos teores de Mo, Nb e Ti. Esta fase pode ser coerente com a matriz e causar considerável endurecimento por precipitação ^{26,27, 32}.

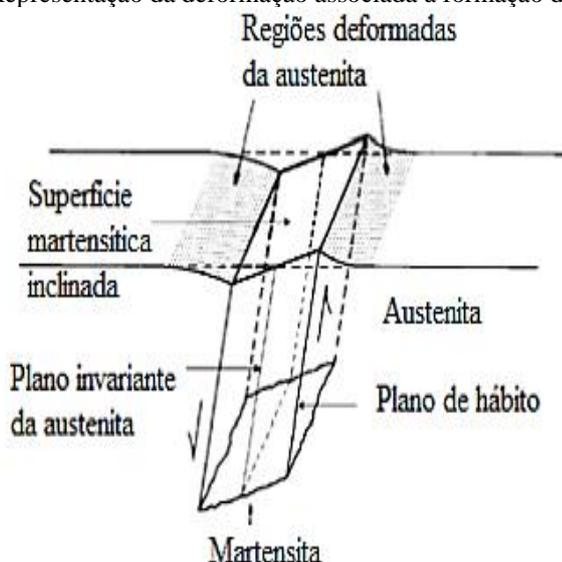
3.3.3.3 Martensita induzida por deformação plástica

A transformação da fase austenita para a fase martensita ocorre em consequência de uma força motriz química, de duas formas: no resfriamento brusco (nos aços inoxidáveis, de 1050°C a 1100°C), seguindo a temperatura de início de transformação martensítica sob resfriamento; ou pela deformação plástica do material, onde a variação de energia interna proporcionada pelo processo induz a transformação de fases ⁹⁹.

Este estudo tem ênfase na transformação martensítica induzida por deformação. A tensão externa induzida pela deformação plástica se manifesta como uma força motriz mecânica que auxilia a força motriz química, que por si só, não seria capaz de iniciar a transformação em condições ambiente. Após iniciada, a transformação continua enquanto a tensão mecânica for suficiente para gerar força motriz química para nucleação da martensita e para a barreira energética de ativação da transformação de fases ser ultrapassada ^{99,1}.

Além disso, a transformação martensítica induzida por deformação inicia-se quando a tensão crítica aplicada é igual ao limite de escoamento da austenita. A partir desse limite, a austenita é deformada e a nucleação da martensita é induzida por deformação ⁹⁹. A deformação eleva a concentração de imperfeições cristalinas na austenita e aumenta a quantidade de discordâncias, gerando os sítios de transformação martensítica. Essa transformação é responsável pelas elevadas taxas de encruamento dos aços com efeito TRIP (*Transformation Induced Plasticity*), retarda a estricção e garante maiores valores de alongamento uniforme ^{37,38}. Na Figura 14 é exibida a representação esquemática da deformação microestrutural associada à formação da martensita.

Figura 14 - Representação da deformação associada à formação da martensita.

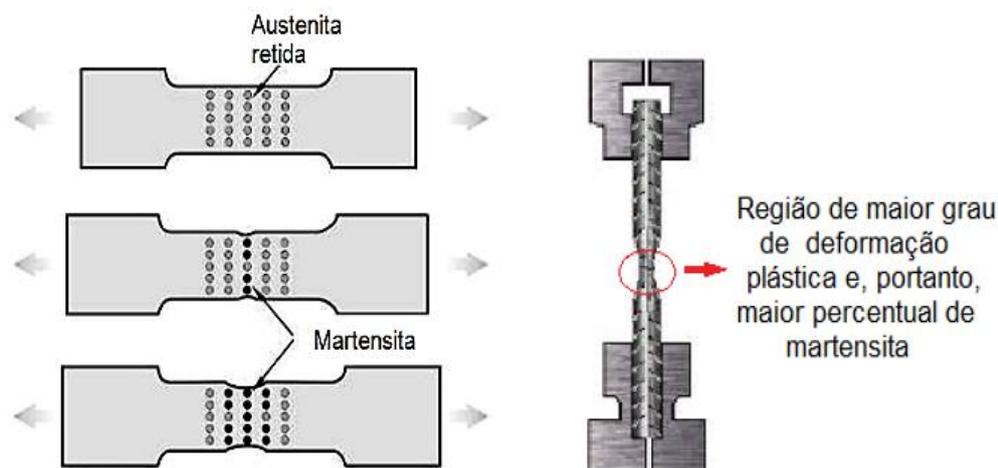


Fonte: Referências ^{34,35}.

O efeito da plasticidade induzida por transformação corresponde à condição gerada pela plasticidade induzida por transformação de fases nos aços. Como dito anteriormente, o fenômeno ocorre quando, por meio da energia disponibilizada pelo trabalho mecânico sobre o material, a austenita retida é transformada em martensita. Essa transformação foi descrita por Zackay *et al.* (1967), a partir de aços inoxidáveis austeníticos. Os pesquisadores verificaram a

transformação da austenita para martensita durante a deformação a frio e a denominou como efeito TRIP^{55, 56, 57}. Na Figura 15 é apresentado um exemplo do efeito TRIP durante o ensaio de tração.

Figura 15 - Efeito TRIP durante o teste de tração.



Fonte: Referências^{56, 58}.

No que diz respeito à microestrutura, a martensita induzida por deformação nucleia-se nas intersecções de bandas de cisalhamento, maclas mecânicas de deformação ou densos agrupamentos de falhas de empilhamento gerados. Em alguns casos há também as maclas térmicas provocadas pelo tratamento térmico de fases com estrutura cúbica de face centrada, como a austenita^{33, 80}.

A transformação de austenita retida em martensita é proporcional à deformação plástica sofrida pelo material. O efeito TRIP eleva a resistência mecânica e a dureza do aço, tornando-o capaz de suportar maiores esforços mecânicos^{58, 59, 60}. Entretanto, apesar das melhorias nas propriedades mecânicas do material, a nova fase formada pode diminuir a sua resistência à corrosão pela introdução de características ferromagnéticas no material^{2, 61, 62}.

Durante a deformação plástica dos aços inoxidáveis austeníticos, a sua baixa energia de falha de empilhamento e o seu alto coeficiente de encruamento propiciam a formação de duas fases martensíticas:

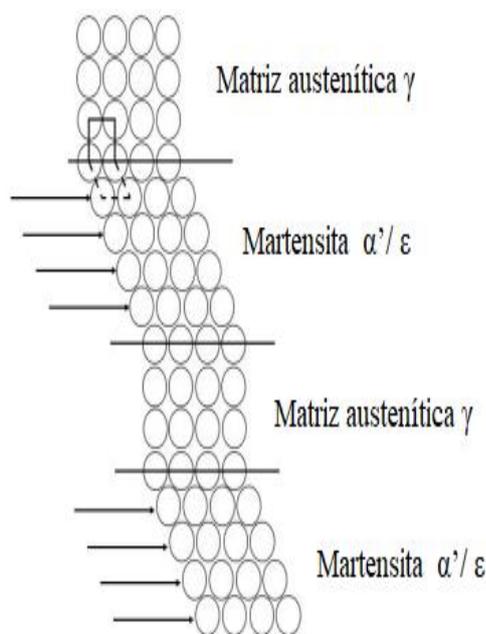
- i. Martensita alfa linha (α'): apresenta estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, é ferromagnética e a sua morfologia é em forma de ripas.
- ii. Martensita épsilon (ϵ): apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta, é paramagnética e possui morfologia com formato de placas^{26,27}.

A martensita ϵ geralmente possui maior resistência mecânica e propriedades magnéticas superiores a martensita α' do tipo CCC⁹⁶. Para baixos níveis de deformação a martensita ϵ é

predominante em relação à martensita α' . No processo de deformação, quando a quantidade de martensita α' aumenta continuamente com o grau de deformação, a quantidade de martensita ε alcança seu limite máximo e decai, sugerindo uma sequência de transformação $\gamma \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha'$ ^{26, 33}.

A transformação $\gamma \rightarrow \alpha'$ também pode ocorrer diretamente, sem a necessidade da fase intermediária ε , comportamento influenciado pela temperatura de deformação. A transformação martensítica ocorre de forma adifusional, ou seja, o produto da transformação possui a mesma composição química que a matriz ¹⁰⁵. Além disso, ocorre de maneira militar com o deslocamento coordenado dos átomos em distâncias menores que os parâmetros de rede, através de um mecanismo de cisalhamento, Figura 16 ^{96, 99}.

Figura 16 - Deslocamento "militar" durante transformação austenita/ martensita.



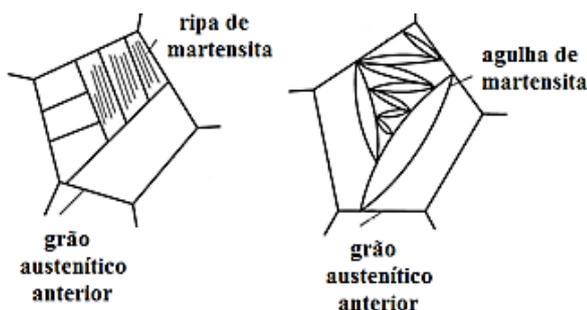
Fonte: Referência ⁹⁹.

Além da dependência com o grau e taxa de deformação, a quantidade de martensita formada depende, ainda, da temperatura de operação e da composição química dos aços ⁹⁹. Quanto ao tamanho de grão, em grãos mais grossos a martensita ε age como intermediária da martensita α' enquanto, em grãos finos, a martensita α' estaria preferencialmente ligada com eventos nos contornos de grãos austeníticos ^{33, 80}.

A tendência para a formação da martensita induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos diminui com o aumento do níquel equivalente, da energia de defeito de empilhamento (EDE) e da temperatura de deformação. No entanto, o efeito é inverso quando ocorre o aumento do cromo equivalente, do grau e da velocidade da deformação ^{33, 80}. O formato

da martensita varia de acordo com o seu teor de carbono na forma de ripas ou agulhas, como representado na Figura 17. A morfologia em ripas é comum quando o teor mássico de carbono da martensita é inferior a 0,6%, já a morfologia em agulhas ou placas é mais comum quando o teor de carbono é superior a 1,0%. Nos casos em que o teor mássico de carbono está entre 0,6% e 1,0% é possível observar os dois tipos de morfologias ^{35,36}.

Figura 17 - Morfologias usuais da martensita: em ripas e em agulhas.



Fonte: Referência ³⁶.

O tratamento térmico de recozimento pode ser útil na reversão da fase martensítica induzida para a fase austenítica ($\alpha' \rightarrow \gamma$). Em geral, essa reversão ocorre abaixo da temperatura de recristalização e durante curtos períodos. Estudos mostraram que a temperatura para reversão de 50% da martensita α' é de $550 \pm 20^\circ\text{C}$, abaixo da temperatura de recristalização. Para que ocorra a completa reversão da martensita α' são necessárias temperaturas na faixa de 750°C . As temperaturas de início e término da reversão podem ser afetadas pela composição do aço e pelo percentual de deformação, aumentando com a redução da deformação ^{32, 80}.

A reversão da fase martensita α' durante o recozimento varia em função da deformação prévia e da relação dos teores de Ni/Cr. Ela pode acontecer pelo mecanismo de cisalhamento atérmico ou pelo mecanismo difusional isotérmico. O mecanismo de cisalhamento atérmico é decorrente do movimento coordenado dos átomos, a austenita revertida preserva uma alta densidade de discordâncias proveniente da martensita α' . Já o mecanismo difusional isotérmico ou controlado, ocorre pelo rearranjo dos átomos na ordem de longo alcance. A fase austenítica nucleia aleatoriamente em forma de embriões nas interfaces $\alpha' - \gamma$ e/ou $\alpha' - \alpha'$ e, à medida que o tratamento térmico transcorre, esses núcleos crescem ^{32, 80}.

3.4 Aço inoxidável austenítico AISI 316L

O aço inoxidável austenítico AISI 316L é padronizado pela norma americana Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI). Neste caso em específico, a letra “L” da sigla é para

especificar que esse aço apresenta baixo teor de carbono em sua composição. Pela norma Instituto Alemão de Normalização e.V. (DIN) é conhecido como DIN 1.4404. Pelo Sistema de Numeração Unificado (UNS) da Sociedade de Engenheiros Automotivos (SAE) / Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) recebe a sigla UNS S31673 e pela ASTM é denominado como ASTM F138 ².

Essa liga austenítica difere-se pela proporção dos elementos de liga cromo-níquel e molibdênio em sua composição. Esses elementos são os principais responsáveis por sua elevada resistência mecânica e resistência à corrosão. O aço AISI 316L apresenta excelente tenacidade em baixas temperaturas, uma vez que não possui temperatura de transição frágil-dúctil. Entretanto, os altos teores de níquel e cromo elevam seu o custo razoavelmente. As suas propriedades mecânicas são indicadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Propriedades mecânicas do aço AISI 316L.

Propriedade mecânicas do aço AISI 316L	
Resistência à Tração	81x10 ³ PSI - 560 MPa
Limite de Escoamento	42x10 ³ PSI - 290 MPa
Alongamento	50%
Redução em Área	65
Dureza Rockwell	79
Dureza Brinell	145
Módulo de Elasticidade PSI – tração*	28x10 ⁶ PSI - 193 GPa
Módulo de Elasticidade PSI – torção*	12,5x10 ⁶ PSI - 86,2 GPa

*Não Temperável.

Fonte: Adaptado da referência ³⁹.

Além disso, o aço inoxidável austenítico AISI 316L é um aço não-temperável e não-magnético. Possui boa resistência à oxidação até a temperatura de 875°C e resistência à corrosão intercrystalina até a temperatura de 300°C. Apresenta também, boa conformabilidade a frio, embora exija maiores esforços de conformação do que os aços não ligados. Devido aos mecanismos de maclação térmica da austenita e à transformação martensítica induzida por deformação, no encruado. No estado solubilizado pode apresentar leve magnetismo que aumenta em função do grau de deformação a frio ⁴⁰.

3.4.1 Composição química do aço inoxidável austenítico AISI 316L

O aço inoxidável austenítico AISI 316L ou ASTM F138 possui em sua composição química os elementos carbono, manganês, silício, cromo, níquel, enxofre, fósforo e molibdênio

nas proporções indicadas na Tabela 3. Conforme a norma ASTM F138, aços com essa composição têm sido empregado com sucesso em aplicações de implantes humanos em contato com tecidos moles e ossos ⁷.

Tabela 3 - Composição mássica do aço AISI 316L.

Elemento		Teor	
Carbono	C	Máximo	0,03%
Manganês	Mn	Máximo	2,0%
Silício	Si	Máximo	1,0%
Cromo	Cr	-	16 a 18%
Níquel	Ni	-	10 a 14%
Enxofre	S	Máximo	0,03%
Fósforo	P	Máximo	0,045%
Molibdênio	Mo	-	2 a 3%

Fonte: Referência ⁴¹.

O baixo teor mássico de carbono, máximo de 0,030%, evita o fenômeno metalúrgico de sensitização. Fenômeno no qual, o aquecimento da liga em temperaturas de 400°C a 800°C, provoca a precipitação dos carbonetos de cromo nos contornos de grão em vez de se precipitarem no interior dos grãos. Esse fenômeno empobrece os teores de cromo dos contornos de grão e torna o material vulnerável à corrosão ^{24, 42}. Os demais elementos constituintes do aço inoxidável austenítico AISI 316L atuam do seguinte modo ^{11, 27, 28}:

1. Manganês: contrabalança a fragilidade devida ao enxofre e aumenta a endurecibilidade;
2. Silício: atua como desoxidante, aumenta a resistência à oxidação, a endurecibilidade e a resistência do aço;
3. Cromo: aumenta a resistência à corrosão e à oxidação, a endurecibilidade e melhora a resistência do aço em altas temperaturas;
4. Níquel: aumenta a resistência mecânica e estabiliza a estrutura austenítica do ferro-cromo;
5. Fósforo: aumenta a resistência do aço, a resistência à corrosão e a sua usinabilidade.
6. Molibdênio: eleva a sua resistência mecânica, além de aumentar a resistência da camada de passivação do aço ao ataque corrosivo em meios clorados e não oxidantes, produz maior profundidade de endurecimento, contrabalança a tendência à fragilidade de revenido, eleva a resistência a dureza, a abrasão e a fluência a quente;

3.4.2 Aplicações e utilização do aço inoxidável austenítico AISI 316L como biomaterial

Além da aplicabilidade como biomaterial, que é o enfoque de utilização do aço AISI 316L neste trabalho, ele é indicado ainda, principalmente para a fabricação de produtos que exigem alta resistência à corrosão. Dentre esses produtos, destacam-se válvulas, tubos, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, alimentícia, frigorífica e tintas ²⁷.

Devido a sua boa resistência à corrosão ele é indicado para a utilização em ambientes onde exista o ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos sulfúricos, ácidos sulfurosos, banhos clorados, soluções alcalinas, soluções salinas. Geralmente o aço AISI 316L é fornecido no formato de barras laminadas descascadas, trefiladas, retificadas, barras forjadas torneadas e arames trefilados ²⁷.

Como biomaterial, o aço inoxidável AISI 316L é utilizado como dispositivos ortopédicos, principalmente para a fixação de fraturas e também em instrumentos cirúrgicos, a Figura 18 mostra alguns exemplos dessas aplicações ^{43, 44, 45, 46, 47}.

Figura 18 - 1: Haste Intramedular; 2: Prótese de quadril; 3: Fixador externo; 4: Haste intramedular para tibia.



Fonte: Referências ^{100, 101}.

Mesmo apresentando boas propriedades mecânicas e elevada resistência à corrosão, alguns fatores indesejados exigem atenção na utilização do aço AISI 316L como biomaterial. Entre esses fatores, estão o fato de que, uma vez no organismo humano, apesar da boa resistência à corrosão, ainda ficam sujeitos à corrosão por pites e por frestas ²⁵. Alguns autores afirmam que a liberação do elemento níquel pode ocasionar reações indesejadas por ser tóxico ao organismo em elevadas concentrações ^{11,23}.

Nesse sentido, o nitrogênio é um possível substituto por possuir considerável capacidade de estabilizar a forma austenítica. A liga 316LN, por exemplo, contém de 0,10% a 0,16% de nitrogênio e apresenta superior resistência ao desgaste, à corrosão e boa ductilidade²¹. O aço inoxidável ASTM F1314 é outro exemplo, possui alto teor de nitrogênio e adição controlada de nióbio, é indicado para fabricação de implantes ortopédicos de alto desempenho, com aplicações mais severas de fadiga e tempo de permanência no interior do corpo humano⁷⁶. Outra vertente de estudos avalia o melhor desempenho do aço AISI 316L por meio de revestimentos com carbetto de silício e hidroxiapatita, grafeno, nanotubos de carbono e a quitosana^{44, 45, 46, 47}.

Ainda assim, o aço inoxidável AISI 316L é utilizado, visando principalmente em médio prazo, um bom desempenho no ambiente altamente agressivo que é o organismo humano, cujos fluidos, ricos em cloreto de sódio, estimulam a corrosão. A longo prazo a corrosão pode reduzir a biocompatibilidade, provocar rejeição, e levar o implante a soltar dentro do organismo ou sofrer uma fratura²⁵. A norma ISO 5832-1: 2016 - Implantes para cirurgia - Materiais metálicos - Parte 1: Aço inoxidável forjado, especifica as características e os métodos de teste correspondentes para aço inoxidável forjado para uso na fabricação de implantes cirúrgicos.

Mesmo com a possibilidade dos efeitos indesejados citados, é importante ressaltar que de acordo com a norma ASTM F138 experiências clínicas de longo prazo mostraram níveis aceitáveis de resposta biológica na utilização desse aço em aplicações apropriadas^{7, 8}. Segundo a norma ISO 5832-1: 2016, a microestrutura de aços AISI 3XX destinados a aplicações como biomateriais devem ser constituídos apenas pela fase austenítica. A norma citada especifica que a o aço deve ser isento da presença da ferrita delta, fases chi ou sigma, essas podem comprometer o seu uso como biomaterial. Ademais, o aço não deve apresentar inclusões não metálicas como: sulfetos, aluminatos, silicatos e óxidos globulares. Estas inclusões podem aumentar a susceptibilidade à ocorrência de corrosão localizada⁵.

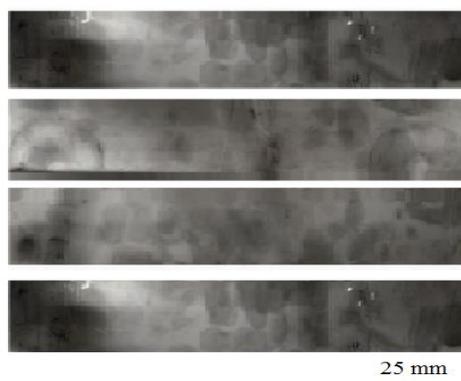
4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho possui caráter experimental, o seu embasamento teórico constitui-se na revisão bibliográfica referente ao tema, para posterior caracterização das amostras do aço AISI 316L. Os procedimentos adotados para o cumprimento dos objetivos propostos são dispostos nos tópicos seguintes. As amostras do aço AISI 316L foram conformadas por laminação a frio e cortadas por eletroerosão a fio para realização das caracterizações mecânicas, eletroquímicas, morfológicas, magnéticas, cristalográficas, biológicas e térmicas.

4.1 Materiais

As amostras do aço AISI 316L utilizadas neste trabalho foram cedidas pela empresa Aperam. Inicialmente, as amostras passaram pelo corte por eletroerosão a fio, assumindo a formas apresentada na Figura 19, dimensões aproximadas de (25 mm x 110 mm x 3,9 mm) para posterior conformação mecânica por laminação a frio.

Figura 19 - Amostras do aço AISI 316L como recebidas após o primeiro corte.



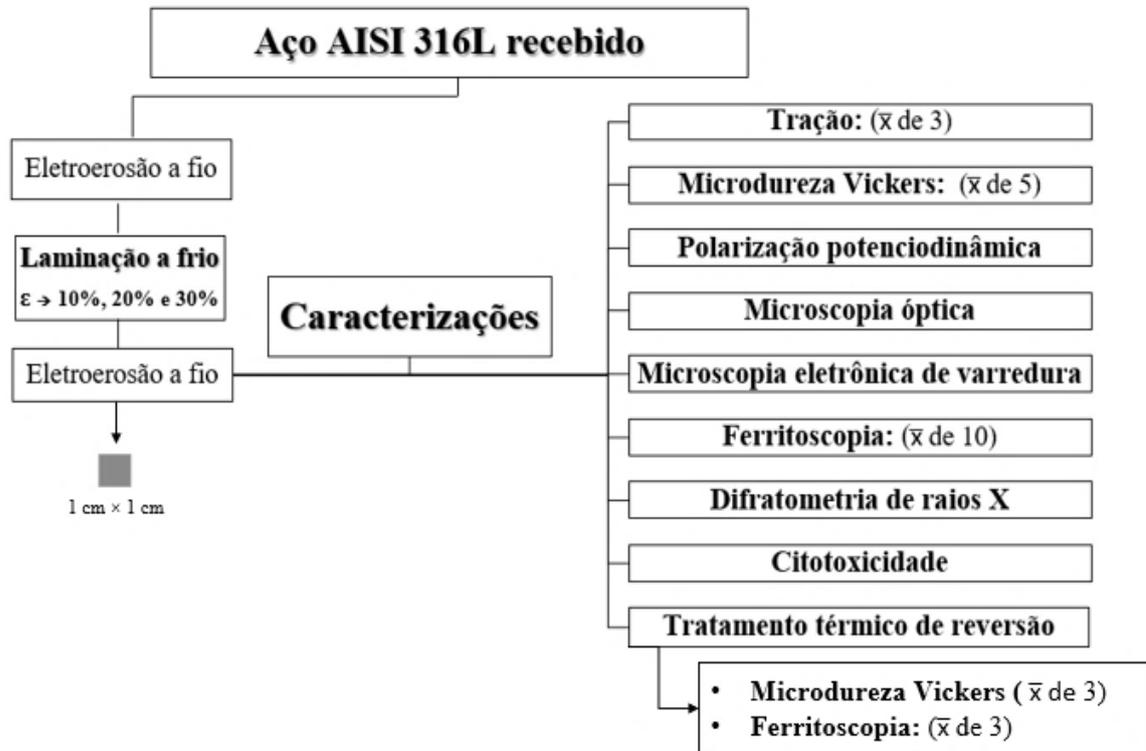
Fonte: Autor.

4.2 Procedimento experimental

O fluxograma da Figura 20 mostra a sequência de trabalho com as caracterizações realizadas e a quantidade de medições realizadas nas análises mecânicas e magnéticas para obtenção da média aritmética (\bar{x}) amostral.

Após o primeiro corte, as amostras foram laminadas a frio e em seguida foram cortadas novamente por eletroerosão a fio para realização dos ensaios de tração, microdureza na escala Vickers, polarização potenciodinâmica, análises de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, ferritoscopia, difração de raios X, citotoxicidade e tratamento térmico. Os gráficos apresentados foram tratados no *software OriginPro 8TM* e os ensaios seguiram as normas de referência indicadas nos tópicos seguintes.

Figura 20 - Fluxograma dos procedimentos realizados.



Fonte: Autor.

4.2.1 Laminação a frio das amostras

As amostras do aço AISI 316L foram laminadas a frio no laminador duo reversível, modelo L. E. 200 no laboratório de processos de fabricação da Unifei - *Campus* Itabira. A velocidade do ensaio foi de 6,05 m/s, o cilindro utilizado possui 120 mm de diâmetro. A laminação das amostras foi realizada em baixa velocidade a fim de dar tempo para que a transformação de fase induzida pela deformação mecânica ocorresse sem gerar o superaquecimento das amostras.

Inicialmente foi realizada a limpeza dos cilindros do laminador com álcool etílico 70% em volume a fim de evitar a contaminação por resíduos de outros ensaios realizados na máquina. As medidas do comprimento inicial, comprimento final, e do alongamento sofrido a partir da deformação em 10%, 20%, e 30% são mostrados na Tabela 4. A redução de espessura final desejada de 10%, 20% e 30% para as amostras foi obtida com base na equação de deformação de engenharia (equação 1) onde ⁹:

ε : deformação de engenharia

Δl : variação do comprimento

l_0 : comprimento original

l_i : comprimento instantâneo

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l_i - l_0}{l_0} \quad (1)$$

Tabela 4 - Variação do comprimento das amostras na laminação a frio.

Amostra	l_0 (mm)	l_i (mm)	ε (%)
10%	3,90	3,51	10
20%	3,90	3,08	20
30%	3,90	2,73	30

Fonte: Autor.

A Figura 21 mostra parte do processo de laminação das amostras, foram realizadas 2, 4 e 5 passagens pelos cilindros, para as amostras com 10%, 20% e 30% de redução de espessura respectivamente, até que o comprimento final desejado fosse alcançado para cada uma delas.

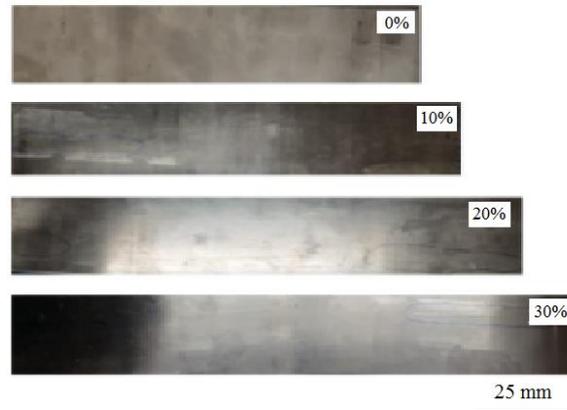
Figura 21 - Laminação das amostras do aço AISI 316L.



Fonte: Autor.

O aspecto final das amostras após a laminação é mostrado na Figura 22. As amostras com maior percentual de redução de espessura apresentaram maior alongamento, com uma maior deformação no comprimento que na largura, como esperado para uma conformação a frio por laminação ³¹.

Figura 22 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio.



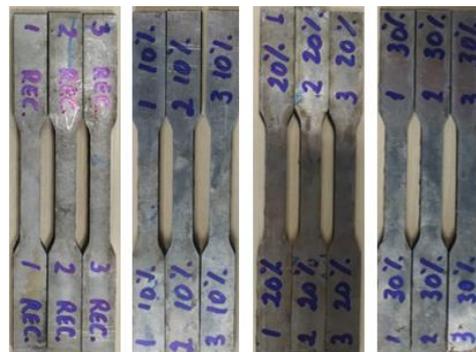
Fonte: Autor.

Para realização das análises eletroquímica, morfológica, magnética e cristalográfica, as amostras passaram pelo corte eletroerosão a fio assumindo dimensões aproximadas de 1 cm × 1 cm.

4.2.2 Tração

A análise da resistência à tração das amostras foi realizada para averiguar o comportamento mecânico das amostras após a laminação a frio em comparação com o aço como AISI 316L como recebido. O ensaio de tração foi feito em concordância com a norma ASTM E8M - Métodos de teste padrão para teste de tensão de materiais metálicos, as dimensões das amostras (Figura 23) cortadas por eletroerosão a fio estão indicadas na Tabela 5.

Figura 23 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio para o ensaio de tração.



Fonte: Autor.

Tabela 5 - Dimensões do corpo de prova para o ensaio de tração.

Item	Dimensões (mm)
G	50
W	$12,5 \pm 0,2$
T	Espessura do material
R	12,5
LO	300
D	57
WO	$10,00 \pm 0,75$

Fonte: Adaptado das referências ^{69, 119}.

O ensaio de tração foi executado na máquina INSTRON modelo EMIC 23-1000 com suporte de carga máxima de até 100 kN. A taxa de deformação do ensaio foi de 5 milímetros por minuto. Os resultados apresentados no tópico 5.1 representam o valor médio de três ensaios de tração realizados para cada uma das amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura. O programa *bluehill 3*, acoplado a máquina universal de tração forneceu os valores de limite de escoamento, limite de resistência à tração e o modo elástico apresentados. O ensaio foi feito no laboratório de ensaios mecânicos da Unifei - *Campus* Itabira.

4.2.3 Microdureza Vickers

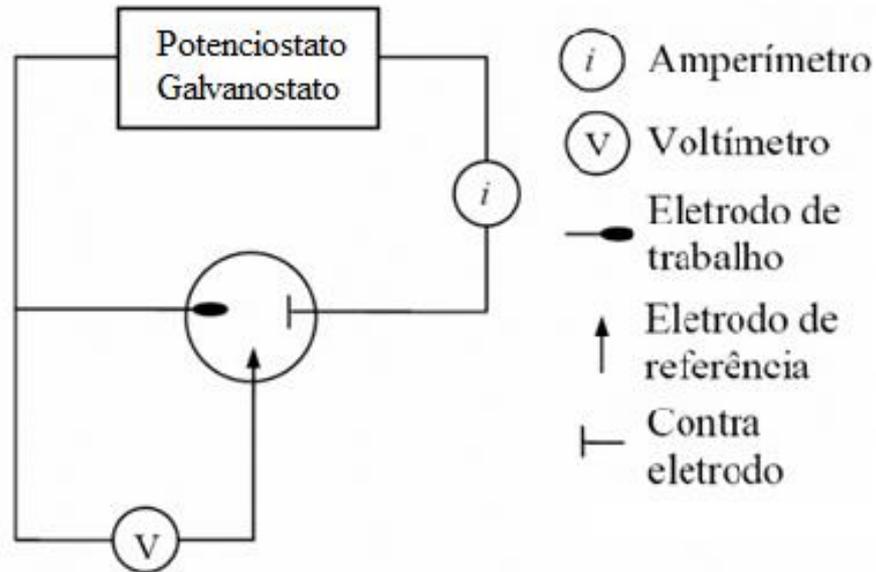
A microdureza Vickers de baixa força das amostras foi medida em conformidade com a norma ASTM E 92:17 métodos de teste padrão para dureza Vickers de materiais metálicos. Para as medições da dureza foi utilizado o microdurômetro WILSON modelo 402 MVD do laboratório de metalografia da Unifei - *Campus* Itabira. A carga utilizada no ensaio foi de 0,300 kgf por 10 segundos, para cada amostra foram feitas cinco medições a fim de ser obtida a média aritmética das amostras.

4.2.4 Polarização potenciodinâmica

O comportamento eletroquímico e potencial de pite das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação foi avaliado por meio do ensaio de polarização potenciodinâmica. Realizado no laboratório de metalografia da Unifei - *Campus*

Itabira, o equipamento utilizado para a sua realização foi o *Potentiostat EmStat 3 (Palm SensTM)* conforme a Norma ASTM G108-94/2015, de acordo com o esquema apresentado na Figura 24 70.

Figura 24 - Esquema simplificado da célula de três eletrodos utilizada no ensaio de polarização potenciodinâmica.



Fonte: Adaptado referência ¹¹¹.

Realizado em condições de temperatura ambiente, a taxa de varredura do ensaio foi de 1,67 mV/s e com um acréscimo de potencial de 5 mV. Para cada uma das amostras foi realizada uma varredura do ensaio de polarização potenciodinâmica. O *Potentiostat EmStat* modo corrosão forneceu os dados da varredura, a Figura 25 mostra as amostras após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

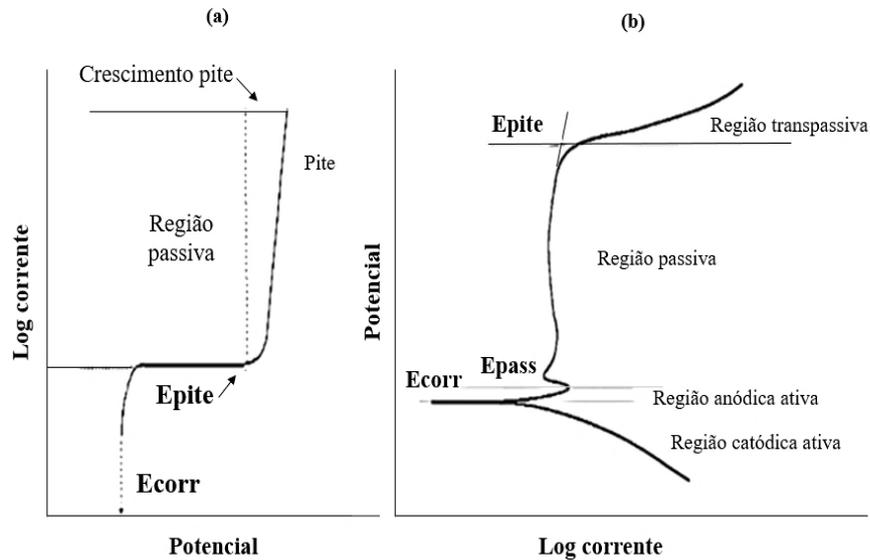
Figura 25 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio respectivamente, após a polarização potenciodinâmica.



Fonte: Autor.

A técnica de extrapolação de Tafel foi utilizada para obter a densidade de corrente de corrosão e potencial de corrente de corrosão experimental. A região de quebra da camada passiva, indica o local de início da corrosão por pite em um potencial bem definido, o potencial crítico de pite (E_{pite}). Após o seu início ele tende a se propagar rapidamente, resultando em um aumento acentuado na densidade de corrente, conforme demonstrado na Figura 26 ^{71,72}.

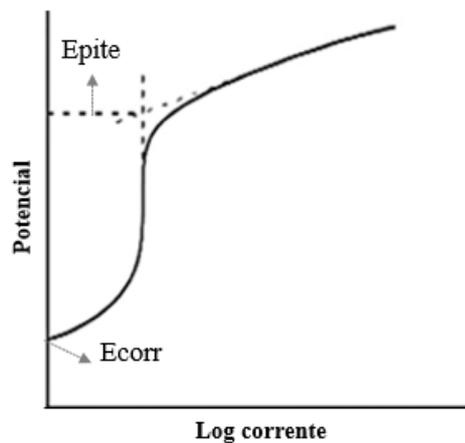
Figura 26 - Potencial crítico de pite em uma curva de polarização potenciodinâmica anódica. (a) Curva de polarização potenciodinâmica linear com log da corrente x potencial. (b) Curva de polarização potenciodinâmica linear com potencial x log da corrente indicando as regiões ativa, anódica e transpassiva.



Fonte: Adaptado da Referência ⁷⁸.

Para obtenção do potencial de pite foi realizada a intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente como apresentado nas Figuras 26(a) e 26(b). Esse método fornece a média aproximada entre o início e o crescimento do potencial de pite, a Figura 27 demonstra um exemplo da utilização dessa técnica ^{77,79}.

Figura 27 - Obtenção do Epite através da intersecção das retas definidas pela curva antes e após o aumento da densidade de corrente.



Fonte: Referência ⁷⁹.

4.2.5 Microscopia óptica

Por meio da microscopia óptica foi verificada a morfologia microestrutural das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio.

Além da averiguação da presença de fases induzidas e defeitos, oriundos do processo de conformação mecânica sofrido. Os ensaios foram realizados no laboratório de metalografia da Unifei - *Campus* Itabira, sendo utilizado o microscópio óptico metalográfico da marca OPTON™ para obtenção das imagens.

As amostras nas dimensões de 1 cm × 1 cm foram embutidas a quente, lixadas com lixa média de 200# e nas lixas finas de 400# e 600#, e posteriormente foi realizado o polimento eletrolítico (Figura 28). No polimento eletrolítico foi utilizada a solução com H₃PO₄ e H₂SO₄ na proporção volumétrica de 2:1, contendo 15% em volume de glicerol. A solução total de 500 mL em balão volumétrico com capacidade de 500 mL. No balão foram solubilizados cerca de 75 mL de glicerol (PA, +/- 95 g) na solução contendo 283,3 mL de H₃PO₄ (PA) e 141,7 mL de H₂SO (PA).

Figura 28 - Amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio preparadas para microscopia optica.



Fonte: Autor.

O eletropolimento foi feito em temperatura de 40°C, para conservar a temperatura da solução foram utilizados uma placa aquecedora (faixa de trabalho de 30°C a 100°C) e um termômetro de escala 0,1°C. A corrente de 1,1 A/cm² por 4 minutos foi ajustada em uma fonte de bancada digital (saída variável e com ajuste fino para tensão de 0V a 32V DC e corrente de 0A a 5A DC) ^{64, 65, 66}. A amostra metálica foi utilizada como anodo e uma placa de platina laminada de 2 cm x 1cm foi utilizada como contra eletrodo. A platina (contra-eletrodo) e a amostra de aço (eletrodo de trabalho) foram posicionadas a cerca de 1 cm entre si.

Para revelação da microestrutura das amostras do aço inoxidável AISI 316L foi feito o ataque eletrolítico em solução de 10% (peso) de ácido oxálico e água utilizando densidade de corrente de 1 A/mm² durante 3 minutos. Após o ataque, as amostras foram secas com auxílio de um secador e então visualizadas no microscópio utilizando-se ampliação de 400×.

A partir das imagens de microscopia óptica, foi estimado o tamanho médio de grão das amostras em concordância com a norma ASTM E112-13 - Métodos de teste padrão para determinar o tamanho médio de grão. O método utilizado foi o das intercepções lineares, foram traçadas em cada micrografia 7 linhas de intercepção e utilizada a equação 2 para determinação final do tamanho médio de grão das amostras. Onde G representa o tamanho de

grão, e \emptyset o diâmetro do grão, considera-se que quanto maior for o número G, menor é o tamanho do grão^{67, 68}.

$$G = -6,6353 \cdot \log(\emptyset) - 12,6 \quad (2)$$

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

Em conjunto com a técnica de microscopia ótica, procedeu-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras do aço AISI 316L. Micrografias por feixe de elétrons secundários foram obtidas para as amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio. O estudo morfológico das micrografias obtidas visou a verificação das fases cristalinas presentes, bem como possíveis fases induzidas e defeitos. O procedimento de preparo das amostras para obtenção das imagens de MEV foi o mesmo adotado para o ensaio de microscopia ótica. As imagens de MEV das amostras do aço AISI 316L com ampliação de 1000× foram obtidas por meio do microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 no laboratório de caracterização microestrutural da Unifei - *Campus Itabira*.

4.2.7 Ferritoscopia

Por meio da técnica de ferritoscopia foi identificada a fração volumétrica magnética induzida pela formação da martensita α' devido ao efeito TRIP gerado nas amostras do aço AISI 316L. O ensaio de ferritoscopia foi realizado no laboratório de Metalografia da Unifei - *Campus Itabira*. Para a realização do ensaio foi utilizado o ferritoscópio modelo FMP30 da marca Fischer.

O ferritoscópio foi calibrado com os padrões intermediários de 0,59%, 32,4% e 59,8% de ferrita. As amostras utilizadas foram as obtidas após o primeiro corte nas dimensões (25mm x 100mm) após a redução de espessura por laminação. Para cada amostra do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação foram realizadas dez medições a fim de ser identificada a média percentual da fração volumétrica magnética presente nas amostras.

4.2.8 Difratomia de raios X

Para a identificação das fases presentes e precipitados nas amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de deformação por laminação a frio foi utilizada a técnica de difração de raios X. As análises cristalográficas das amostras foram realizadas no centro de microscopia da UFMG, com a colaboração do DEMET - UFMG, difratômetro Philips-PANalytical modelo PW3710, utilizando radiação $CuK\alpha$. O passo angular de varredura das

amostras foi de 0,02° por minuto, velocidade de 0,5° 2 θ /minuto e 2 θ estabelecido no intervalo de 10° a 120°. As amostras utilizadas para a análise de DRX nas dimensões de 1 cm x 1 cm foram lixadas nas lixas 600# e 1200#, e posteriormente polidas com pasta de diamante 1 μ m. A base de dados utilizada para caracterização dos picos e dos planos foi a *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

4.2.9 Citotoxicidade

Para a análise da citotoxicidade foi utilizado o método de disco-difusão (*pour plate*) com *Brain Heart Infusion* (BHI) em ágar, sendo avaliada a atividade antibacteriana das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30%. Os inóculos utilizados foram: *Escherichia coli* ATCC 11229 (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 (*P. aeruginosa*) e *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 (*S. aureus*) com concentrações de 1x10⁹ UFC/mL em placas de poliestireno de 10 mL. O ensaio foi feito em duplicata para as bactérias *E. coli* ATCC 11229, *P. aeruginosa* ATCC 9027 e *S. aureus* ATCC 29213. O teste para *S. aureus* ATCC 29213 apresentou divergências entre o primeiro e o segundo resultado, portanto foi feita a triplicata, que teve resultado semelhante ao segundo.

As amostras esterilizadas em autoclave a 121°C por 15 minutos foram inseridas nas placas a 37°C por 16 horas. Foram feitos os controles positivos para obtenção de um padrão de crescimento e os controles negativos para a identificação de possíveis contaminações. A análise foi desenvolvida no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET MG no departamento de Química Tecnológica.

4.2.10 Tratamento térmico de reversão da martensita induzida por deformação a frio

As amostras do aço inoxidável AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura foram submetidas ao tratamento térmico de recozimento a fim de reverter a fase martensita induzida para a fase austenítica ($\alpha' \rightarrow \gamma$). As amostras foram tratadas em mufla resistiva 1200 MF, aquecidas a 10°C por minuto até atingir a temperatura de 750°C durante 2 horas, quando então ficaram submetidas ao resfriamento lento, dentro do forno à temperatura ambiente.

Após o tratamento térmico foram realizados novos ensaios de dureza e ferritoscopia, a fim de verificar a mudança de comportamento das amostras indicando a transformação ($\alpha' \rightarrow \gamma$). Para cada um dos ensaios foram realizadas novas medidas para as amostras sem tratamento térmico para comparação com as amostras tratadas termicamente. Sendo realizadas média de 3 medidas de microdureza Vickers e média de 3 medidas do percentual da fração volumétrica

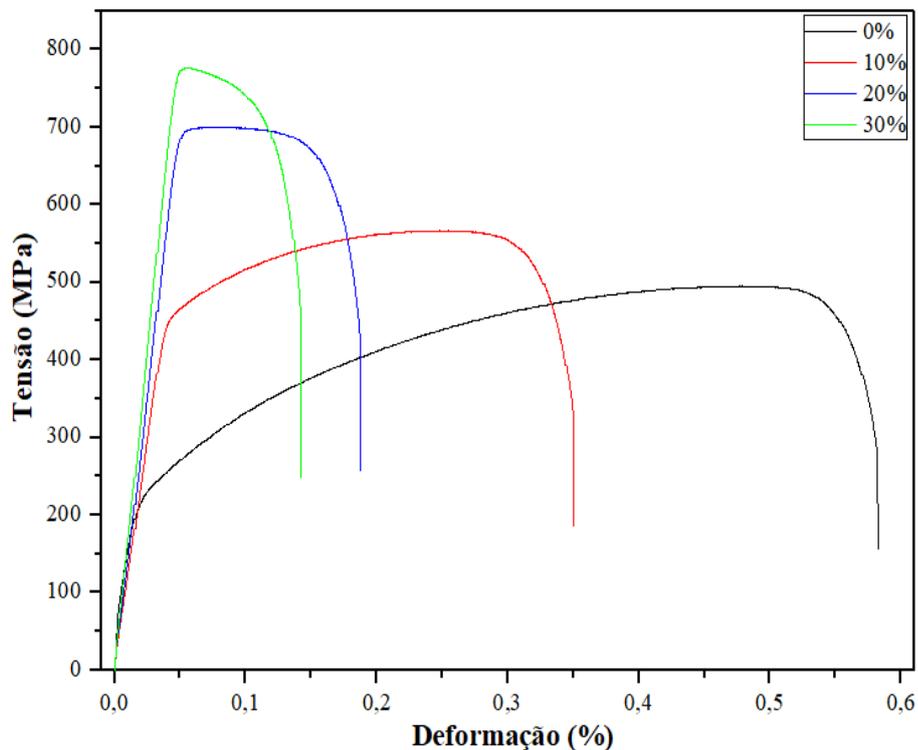
magnética para cada uma das amostras. O ensaio de dureza foi realizado no durômetro Vickers Hardness Tester-HBRVS-187.5. A carga utilizada no ensaio foi de 150 grama-força por 10 segundos (norma ASTM E 92:17). No ensaio de ferritoscopia foi utilizado o ferritoscópio modelo FMP30 da marca Fischer calibrado com os padrões intermediários de 0,59%, 32,4% e 59,8% de ferrita. Os ensaios foram conduzidos no laboratório de Metalografia da Unifei - *Campus Itabira*.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Tração

A curva tensão-deformação do ensaio de resistência à tração das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura, respectivamente, é mostrada na Figura 29.

Figura 29 - Curvas tensão-deformação das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20%, e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

As curvas de tensão-deformação indicaram o aumento da resistência mecânica à tração das amostras no regime elástico com o aumento percentual da redução de espessura provocada pela laminação a frio. Esse aumento percentual na redução de espessura, elevou também, o módulo de elasticidade do aço, sendo verificada a redução da ductilidade das amostras.

A Tabela 6 mostra os valores do limite de escoamento (σ_e), do limite de resistência à tração ($\sigma_{M\acute{a}x}$) das amostras e deformação (ϵ) sofrida. Os $\sigma_{M\acute{a}x}$ e σ_e elevaram e como consequência, o deslocamento na deformação diminuiu para todas as amostras laminadas⁷³. Os valores das propriedades mecânicas para do aço com 0% de redução de espessura são próximos ao esperado para o aço AISI 316L de acordo com a norma ASTM F138 e como apresentado na

Tabela 2 (Propriedades mecânicas do Aço AISI 316L) ^{7, 86, 96}. Para as demais amostras esses valores foram alterados em decorrência da conformação mecânica aplicada ao aço.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas das amostras obtidas pelo ensaio de tração. (σ_e : limite de escoamento, $\sigma_{M\acute{a}x}$: limite de resist\ecencia \`a tra\c7\~ao; ϵ : modo el\`astico).

Amostra	σ_e (MPa)	$\sigma_{M\acute{a}x}$ (MPa)	ϵ (%)
0%	162 ± 25	485 ± 16	60 ± 1
10%	430 ± 12	558 ± 12	34 ± 1
20%	636 ± 39	662 ± 34	18 ± 1
30%	746 ± 12	765 ± 10	14 ± 1

Fonte: Autor.

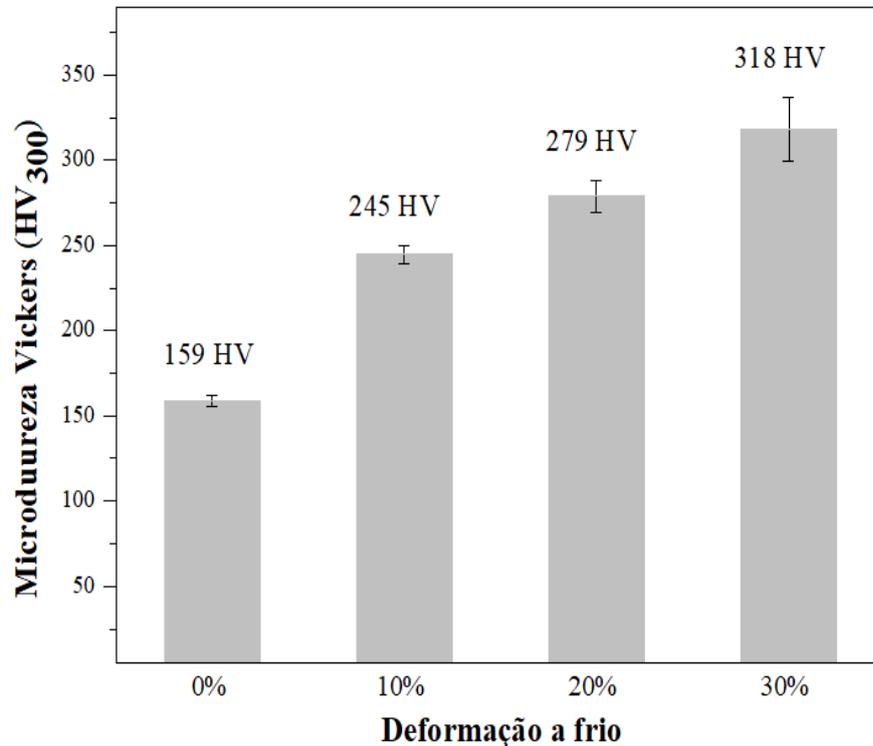
O aumento da resist\ecencia mec\`anica das amostras com a eleva\c7\~ao do percentual da conforma\c7\~ao mec\`anica pode ser explicado pelo efeito do encruamento que eleva o limite de escoamento do material e por consequ\ecencia a sua resist\ecencia \`a tra\c7\~ao. A deforma\c7\~ao pl\`astica realizada abaixo da temperatura de recristaliza\c7\~ao causa o aumento de discord\`ancias na estrutura cristalina do material, reduzindo a sua mobilidade e exigindo, portanto, a aplica\c7\~ao de maiores esfor\c7\~os de tens\~ao para provocar uma maior deforma\c7\~ao pl\`astica ⁹.

O comportamento observado para as amostras \`e t\`ipico do efeito TRIP sendo um ind\`icio da ocorr\ecencia da transforma\c7\~ao da fase austenita metaest\`avel na fase martensita proporcional \`a deforma\c7\~ao pl\`astica sofrida pelo material. O resultado desse efeito \`e a obten\c7\~ao de um a\c7\~o com resist\ecencia mec\`anica e dureza aumentadas, al\`em da ductilidade reduzida. Para os biomateriais implant\`aveis os efeitos mencionados n\~ao s\~ao considerados necess\`arios ou desejados e tendem a aumentar o desgaste quando em contato com o tecido vivo ⁸⁶.

5.2 Microdureza Vickers

A varia\c7\~ao da microdureza Vickers das amostras do a\c7\~o AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redu\c7\~ao de espessura respectivamente \`e representada graficamente na Figura 30. Houve o aumento gradual da dureza das amostras com a eleva\c7\~ao do percentual de redu\c7\~ao da espessura por lamina\c7\~ao a frio. Logo, a amostra do a\c7\~o AISI 316L como recebido apresentou a menor microdureza dentre as amostras de estudo, enquanto a amostra com 30% de redu\c7\~ao de espessura foi a que apresentou maior microdureza Vickers.

Figura 30 - Dureza Vickers das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20%, e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

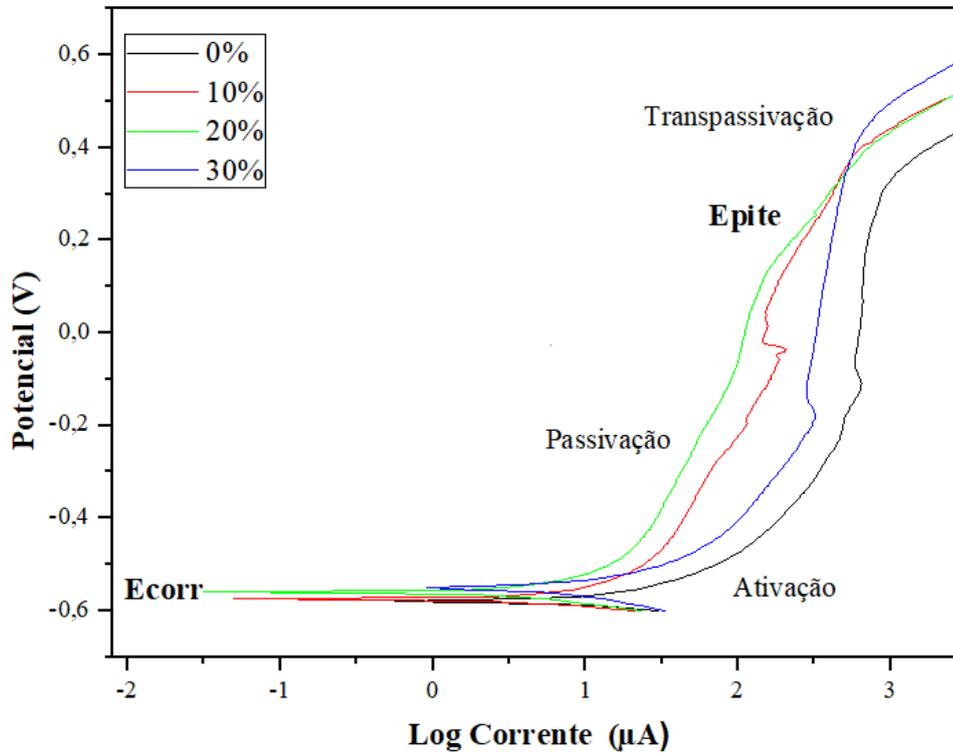
O desvio padrão dos valores médios da microdureza Vickers do aço AISI 316L como recebido foi de $159 \pm 10 \text{ HV}_{0,3}$; para as reduções de espessura de 10%, 20% e 30%, esse valor foi respectivamente de, $245 \pm 15 \text{ HV}_{0,3}$; $279 \pm 30 \text{ HV}_{0,3}$ e $318 \pm 40 \text{ HV}_{0,3}$. Guimarães (2016) verificou valores de dureza média semelhantes, variando entre 249 HV e 318 HV para o aço AISI 316L com redução de espessura de 10% a 30%¹⁰⁶.

Esse aumento na dureza das amostras com o aumento do percentual da redução de espessura por laminação a frio está em acordo com o comportamento de encruamento observado para as amostras no ensaio de tração. Além disso, o aumento da dureza é uma das consequências do efeito TRIP, sendo um indício da precipitação da martensita α' proporcional a redução de espessura sofrida conforme também demonstrado na literatura^{50,51}.

5.3 Polarização potenciodinâmica

As curvas do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura são apresentadas na Figura 31. De acordo com os resultados obtidos, o potencial de corrosão (E_{corr}) apresentou valor médio de $-0,56 \pm 0,02 \text{ mV}$.

Figura 31 - Curvas do ensaio de polarização potenciodinâmica das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

A diferença entre o potencial de pite e o potencial de corrosão indica a resistência à corrosão do material. Quanto maior essa diferença, maior a resistência à corrosão do material. Conforme indicado na Tabela 7, o aço AISI 316L como recebido apresentou a maior resistência à corrosão, 0,90V, a resistência à corrosão das demais amostras diminuiu com a redução de espessura por laminação a frio ^{74, 112}.

Tabela 7 - Dados obtidos da curva de polarização em solução salina de NaCl a 3,5% em volume, a temperatura ambiente, para as amostras do aço AISI 316L como recebido e com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.

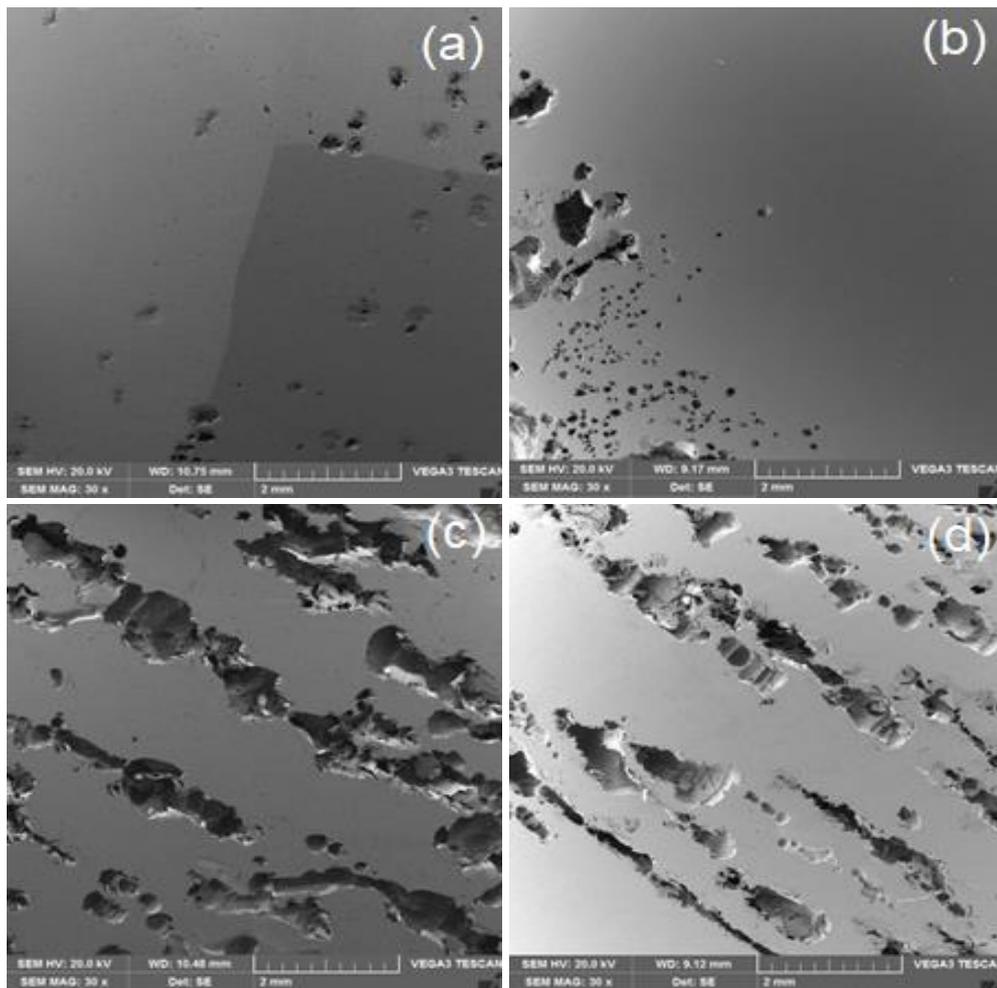
Amostras	E_{corr} (V)	E_{pite} (V)	ΔE (V)
0%	-0,58	0,32	0,90
10%	-0,58	0,28	0,86
20%	-0,56	-0,04	0,60
30%	-0,55	-0,17	0,72

Fonte: Autor.

Estudos sobre a resistência à corrosão do aço 316L por polarização potenciodinâmica mostraram resultados aproximados: Lang *et al.* (2018) encontraram valores de E_{pite} de 0,36V e 0,48V para as taxas de varredura de 0,167mV/s e de 1mV/s, respectivamente; Dias *et al.* (2014), apontaram E_{corr} e E_{pite} respectivos de -0,40V e 0,30V, para o aço tratado a 760°C esses potenciais foram de -0,31V e de 0,44V; Santos *et al.* (2019) encontram valores de E_{corr} e E_{pite} de -0,29V e de 0,05V, respectivamente. Para os dois estudos anteriormente citados a taxa de varredura foi igual a 1 mV/s^{71, 74, 113}.

A análise de polarização potenciodinâmica indicou que a redução de espessura por conformação a frio tornou o aço mais suscetível a corrosão por pites. Os defeitos introduzidos na rede cristalina do aço elevam a energia livre dos contornos de grão tornando o material mais propenso a sofrer um processo corrosivo⁷⁴. A Figura 32 mostra a MEV das amostras após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

Figura 32 - Pites das amostras do aço AISI 316L após o ensaio de polarização potenciodinâmica para o aço AISI 316L com ampliação de 30×: (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura.



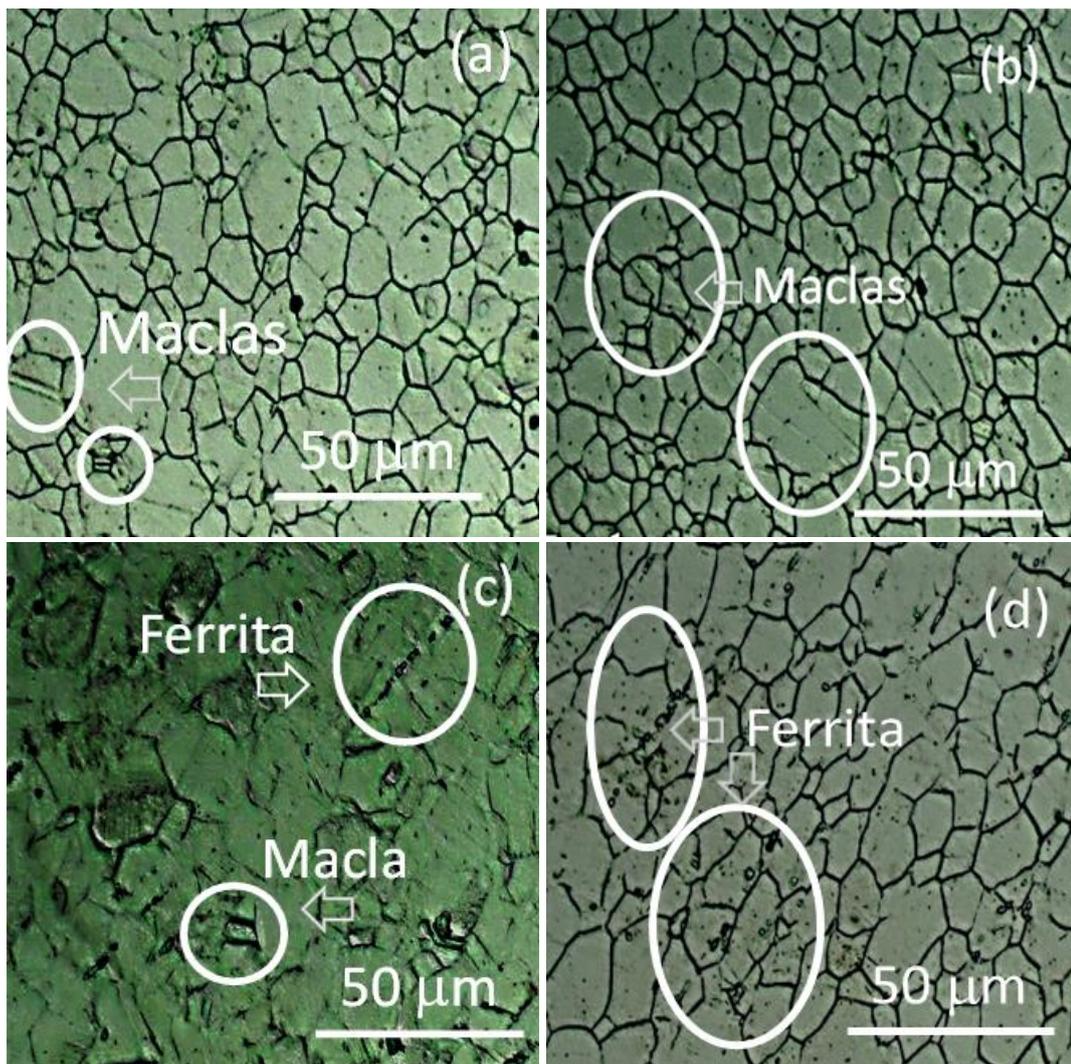
Fonte: Autor.

Todas as amostras do aço AISI 316L estudadas foram suscetíveis a corrosão por pites. De acordo com as imagens de MEV da Figura 32 é possível concluir que as amostras com maiores percentuais de redução de espessura, 20% e 30%, foram mais suscetíveis a corrosão. As micrografias, em conjunto com os dados de polarização potenciodinâmica mostram que a redução de espessura pela laminação a frio no intervalo estudado, reduziu a resistência à corrosão por pites do aço AISI 316L ⁷⁵.

5.4 Microscopia óptica

As micrografias da superfície das amostras de aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura respectivamente, após ensaio metalográfico com ataque eletrolítico de 10% de ácido oxálico, da superfície, são mostradas na Figura 33.

Figura 33 - MO das amostras do aço AISI 316L com ampliação de 400×: (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura (ataque eletrolítico em solução de 10% (peso) de ácido oxálico).



Fonte: Autor.

A Figura 33 (a) revela uma microestrutura de grãos equiaxiais poligonais característicos da fase austenítica, com diâmetro médio de grão aproximado de 10 μm , Tabela 8 ^{2, 73}. Nas Figuras 33 (a, b, c) é possível verificar a presença de maclas térmicas, atribuídas ao processo anterior de conformação do aço como recebido. Nas Figuras 33 (c, d), destaca-se indícios de formação de martensita α' pela presença da ferrita em algumas regiões, atribuída ao efeito TRIP ¹⁰³. Logo, tem-se que a redução de espessura a 20% e a 30% foram suficientes para favorecer o que aparenta ser a formação da fase martensítica α' induzida e, portanto, a presença da fase magnética nas amostras estudadas ².

Para as Figuras 33 (a, b), tem-se que a redução de espessura a 10% não foi suficiente, aparentemente, para a visualização por MO da formação da fase martensítica α' induzida. Não foi verificada a presença de inclusões não metálicas que possam comprometer o desempenho do aço AISI 316L de acordo com a norma ISO 5832-1:2016.

De acordo com a Tabela 8, verificou-se pelo tamanho de grão ASTM (G), o aumento do diâmetro médio de grão com a redução do percentual da espessura por laminação a frio nas amostras. O diâmetro médio de grão do aço como recebido aumentou em cerca de 9% ao ser reduzida a espessura em 10%, para a amostra com redução de espessura de 20%, esse aumento foi de aproximadamente 17%, já para a amostra com 30% de redução de espessura, a variação aproximada foi de 47% em relação a amostra do aço recebido.

Tabela 8 - Tamanho médio de grão ASTM das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.

Amostra	Tamanho médio de grão ASTM (G)	Diâmetro médio do grão (μm)	Varição do diâmetro médio do grão (%)
Recebida	10,6	9,3	-
10%	10,4	10,1	9%
20%	10,2	10,9	17%
30%	9,5	13,7	47%

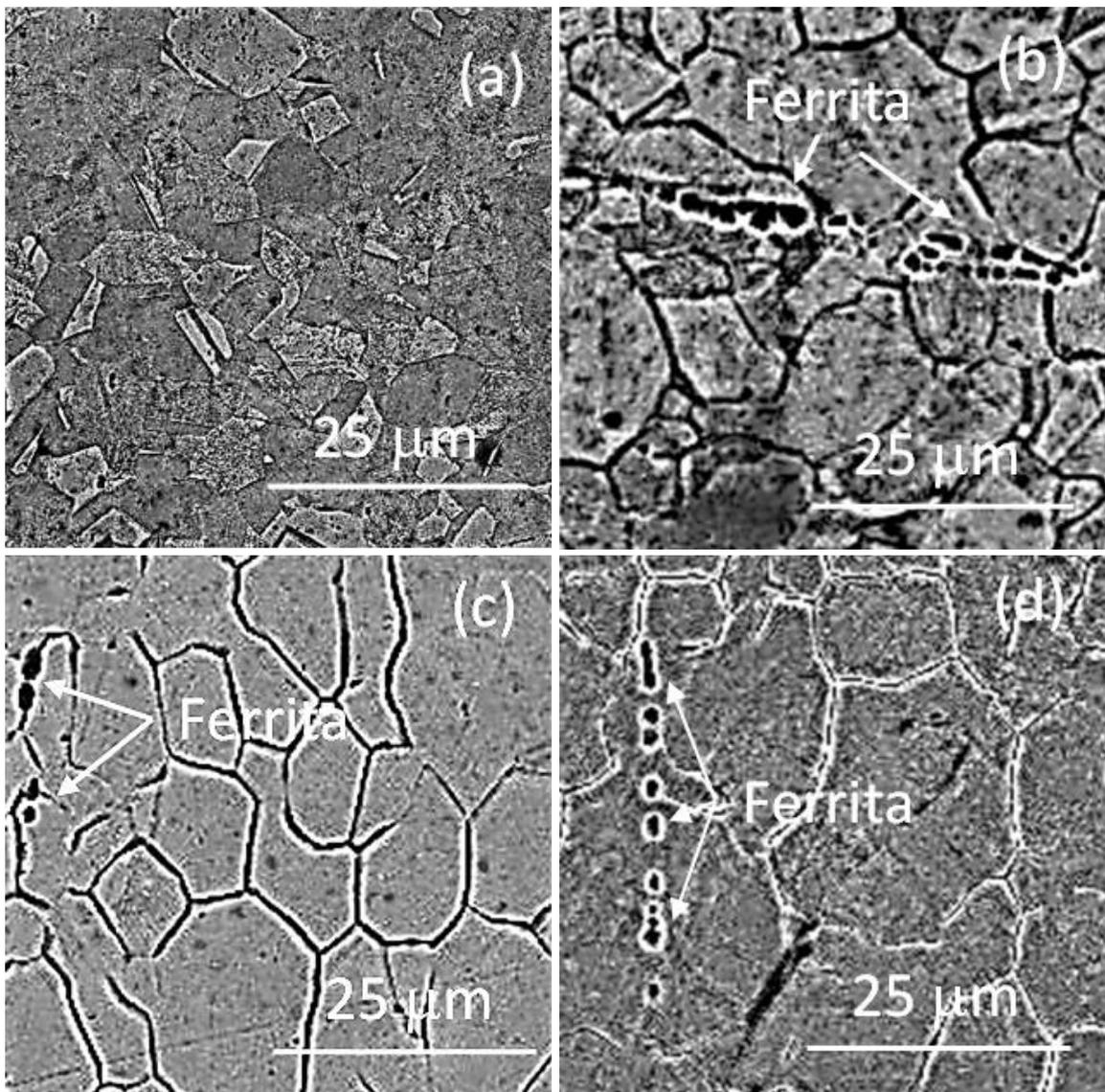
Fonte: Autor.

O tamanho médio do grão austenítico foi condizente com o esperado para aplicações como biomaterial conforme a ISO 5832-1-2016 (não deve ser maior que o grão tamanho nº 5).

5.5 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura respectivamente estão dispostas na Figura 34, e apresentam coerência com as análises das imagens de MO. A presença de grãos poligonais característicos da fase austenítica foi verificada novamente para as quatro amostras estudadas.

Figura 34 - MEV das amostras do aço AISI 316L com ampliação de 1000× (ataque eletrolítico em solução de 10% (peso) de ácido oxálico): (a) Recebido; (b) 10%; (c) 20% e (d) 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

A Figura 34(a) revela a microestrutura austenítica do aço AISI 316L como recebido com a presença de maclas de conformação. As Figuras 34 (b, c, d) apresentaram regiões com indícios da presença de ferrita atribuídas da martensita α' induzida pelo efeito TRIP nas

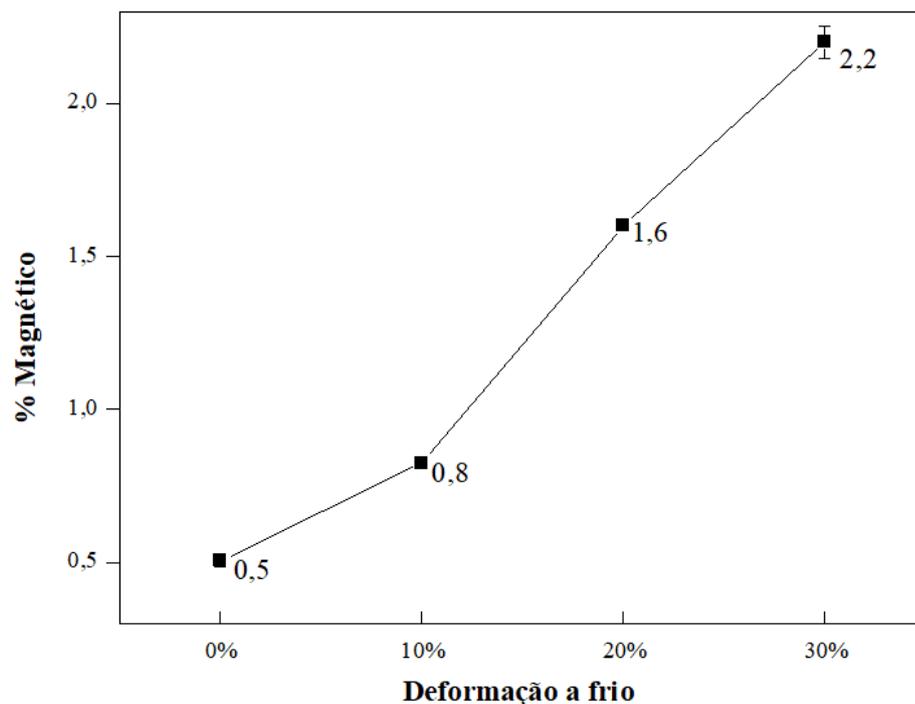
amostras ^{2, 103}. Para as amostras deformadas com 10%, 20% e 30%, verificou-se também, visualmente na Figura 34 o alargamento do comprimento dos grãos deformados em relação ao aço AISI 316L como recebido ⁵⁰.

Não foi verificada nas imagens de MEV a presença de inclusões não metálicas que poderiam comprometer o desempenho do aço AISI 316L de acordo com a norma ISO 5832-1:2016.

5.6 Ferritoscopia

O ensaio de ferritoscopia revelou o aumento gradual do percentual volumétrico magnético presente nas amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura, conforme indicado na Figura 35.

Figura 35 - Quantificação do percentual volumétrico magnético das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

O percentual magnético das amostras aumentou com a elevação da redução de espessura por laminação a frio para os valores de 0,5%, 0,8%, 1,6% e 2,2% nas amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura respectivamente. A reprodutibilidade dos resultados da fração volumétrica magnética nas amostras foi verificada pela baixa variação dos dados. Os aços da classe 316L geralmente tornam-se apenas levemente magnéticos mesmo quando impostas altas taxas de trabalho a frio ^{107, 108}. Em análises recentes

a do aço 316L trabalhado a frio, a média de magnetismo relatada variou entre 0,27% e 0,3%^{106, 109}.

A elevação do percentual volumétrico magnético das amostras com 10%, 20% e 30% de redução de espessura é um indício da formação da martensita α' induzida pela laminação a frio. Esse comportamento sugere que a quantidade de martensita α' induzida também cresceu com o percentual de redução de espessura por laminação a frio das amostras. A presença dessa fase magnética foi indicada também nas imagens de MEV apresentada na Figuras 34 (b, c, d) para as amostras com redução de espessura de 10%, 20% e 30%.

A norma ASTM F138-2019 especifica que os aços inoxidáveis forjados “18Cromo-14Níquel-2,5Molibdênio” para fabricação de implantes cirúrgicos devem apresentar microestrutura completamente não magnética, que não causará torque, deslocamento ou aquecimento em um ambiente de ressonância magnética⁷.

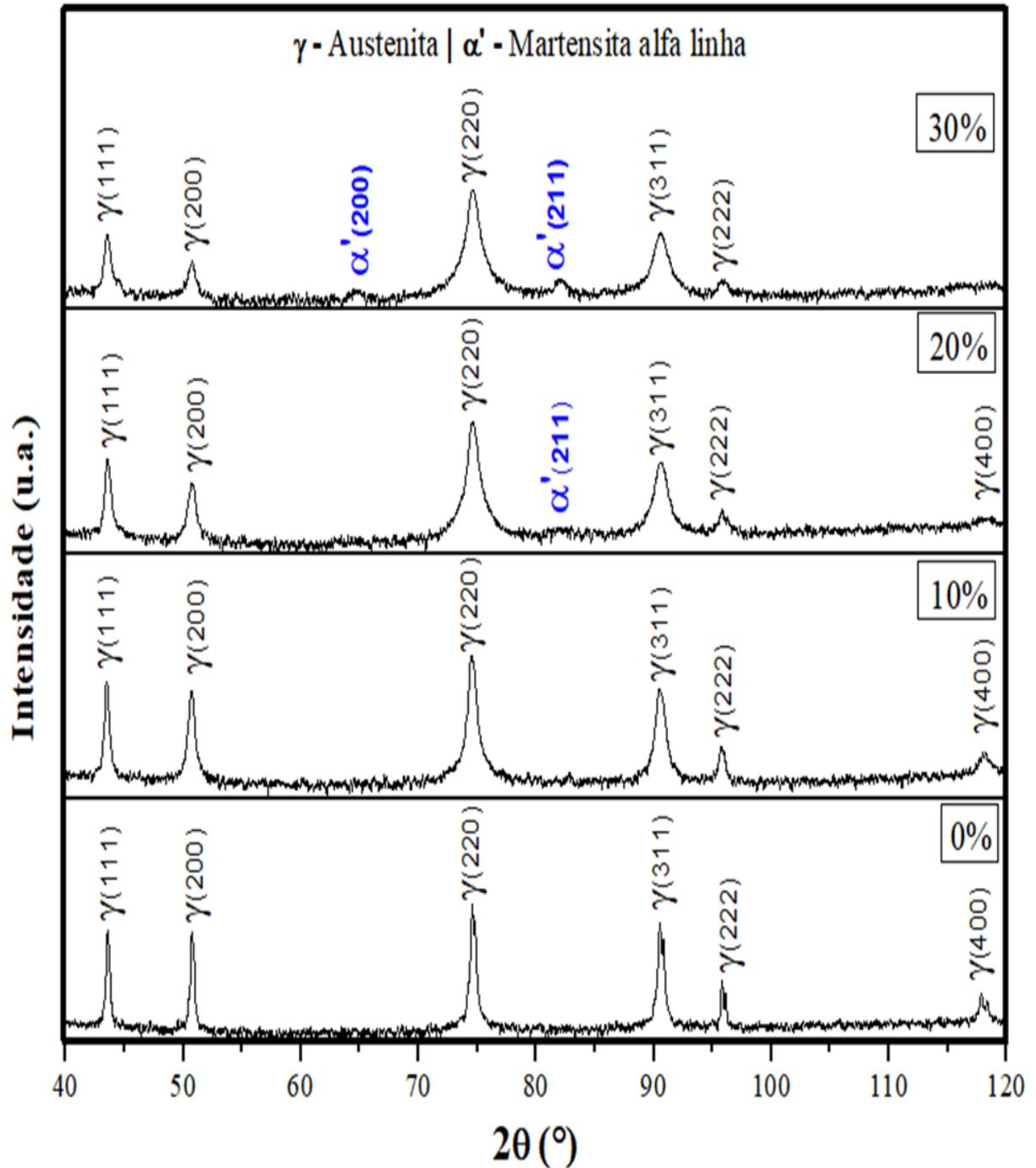
5.7 Difratomia de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura é mostrado na Figura 36. Foi detectada a predominância da fase austenita em todas as amostras e constatado o indício da presença da martensita α' para as amostras com 20% e 30% de redução de espessura (base de dados ICDD).

Apesar dos sinais da fase magnética (Figura 35) e de regiões de martensita α' na micrografia (Figura 34 (b)) na amostra com redução de espessura de 10%, não foram detectados picos de difração de martensita α' . A ausência desses picos é coerente com o percentual magnético inferior encontrado no ensaio de ferritoscopia, ainda que presente, o seu percentual na amostra é inferior a 2%, ficando abaixo do limite de detecção do difratômetro (2% a 4% em massa).

Os picos que indicam a presença da fase martensita α' apresentaram baixa intensidade, sendo visualizado apenas um pico em 2θ igual $82,3^\circ$ para amostra de 20% e dois picos em 2θ igual a $65,0^\circ$ e $82,3^\circ$ para a amostra de 30%. A baixa intensidade dos picos é atribuída, também, ao baixo percentual magnético nas amostras. Uma vez que esse percentual foi de 1,6% e 2,2%, para as amostras com 20% e 30% de redução de espessura respectivamente, valores bem próximos ao limite de detecção do difratômetro. A presença de ruídos durante a varredura também pode ter interferido nesse resultado.

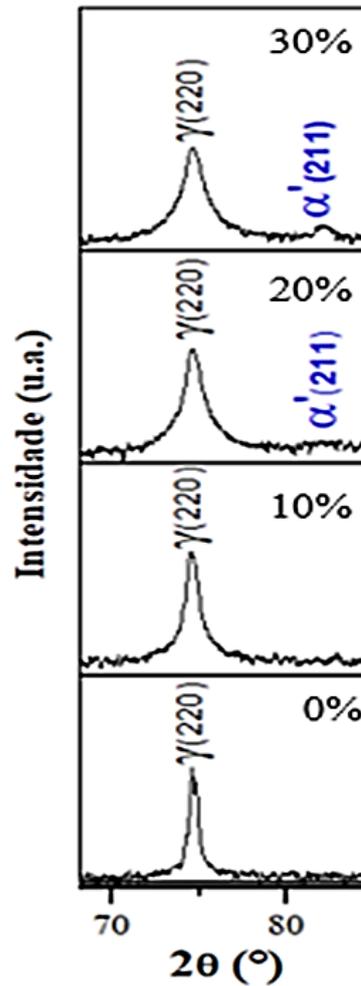
Figura 36 - Difratomogramas de raios X das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

Pela Figura 37, é possível verificar o comportamento da variação da largura dos picos para as amostras do aço AISI 316L, com destaque para o pico mais intenso da austenita, em 2θ igual $74,7^{\circ}$. Com a elevação da redução de espessura do aço AISI 316L houve um aumento gradativo da largura e dos picos nos difratogramas. Essa tendência está associada à intensidade de deformação dos grãos.

Figura 37 - Variação da largura de pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura.



Fonte: Autor.

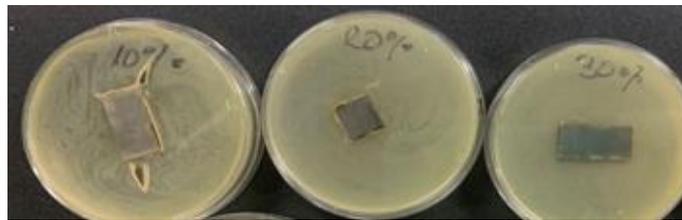
O comportamento observado, é atribuído a maior introdução de defeitos na microestrutura do aço para maiores percentuais de deformação. Além disso, infere-se, que com o aumento da redução de espessura de 20% para 30%, o sinal dos picos de difração em 2θ igual $82,3^\circ$, associados à martensita α' foram intensificados como consequência do efeito TRIP, pela proporcionalidade entre a deformação plástica sofrida e a transformação da austenita em martensita provocada.

Os resultados da difratometria, em conjunto com os resultados da ferritoscopia e das microscopias, corroboram para identificação do efeito TRIP no aço 316L e a consequente formação de martensita α' pela presença dos picos diminutos em aproximadamente $65,0^\circ$ e $82,3^\circ$ nas amostras com redução de espessura a 20% e 30%.

5.8 Citotoxicidade

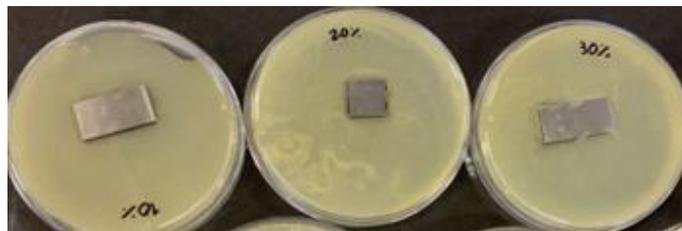
Pelo ensaio de citotoxicidade, para os inóculos de *Escherichia coli* 11229 (Figura 38 e 39), *Staphylococcus aureus* 29213 (Figura 40, 41 e 42) e *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 (Figura 43 e 44) analisados não foi possível visualizar halos de inibição nas amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura. Para todos os inóculos os controles positivos tiveram os crescimentos esperados e os controles negativos não houve crescimento, como esperado.

Figura 38 - Primeiro inóculo de *E. coli* 11229.



Fonte: Autor.

Figura 39 - Duplicata do inóculo de *E. coli* 11229.



Fonte: Autor.

Figura 40 - Primeiro inóculo de *S. aureus* 29213.



Fonte: Autor.

Figura 41 - Duplicata do inóculo de *S. aureus* 29213.



Fonte: Autor.

Figura 42 - Triplicata do inóculo de *S. aureus* 29213.

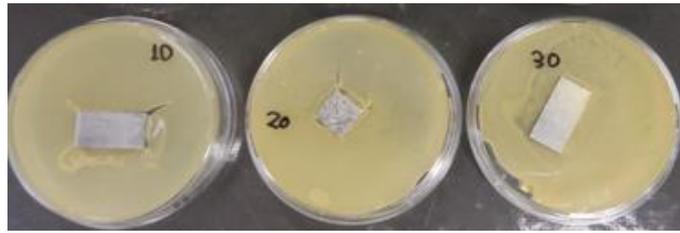
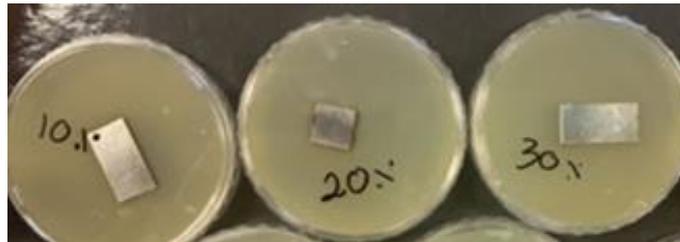
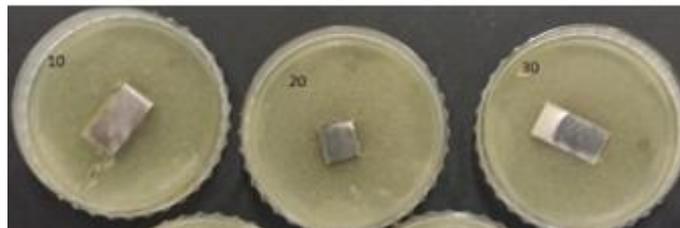


Figura 43 - Primeiro inóculo de *P. aeruginosa* 9027.



Fonte: Autor.

Figura 44 - Duplicata do inóculo de *P. aeruginosa* 9027.



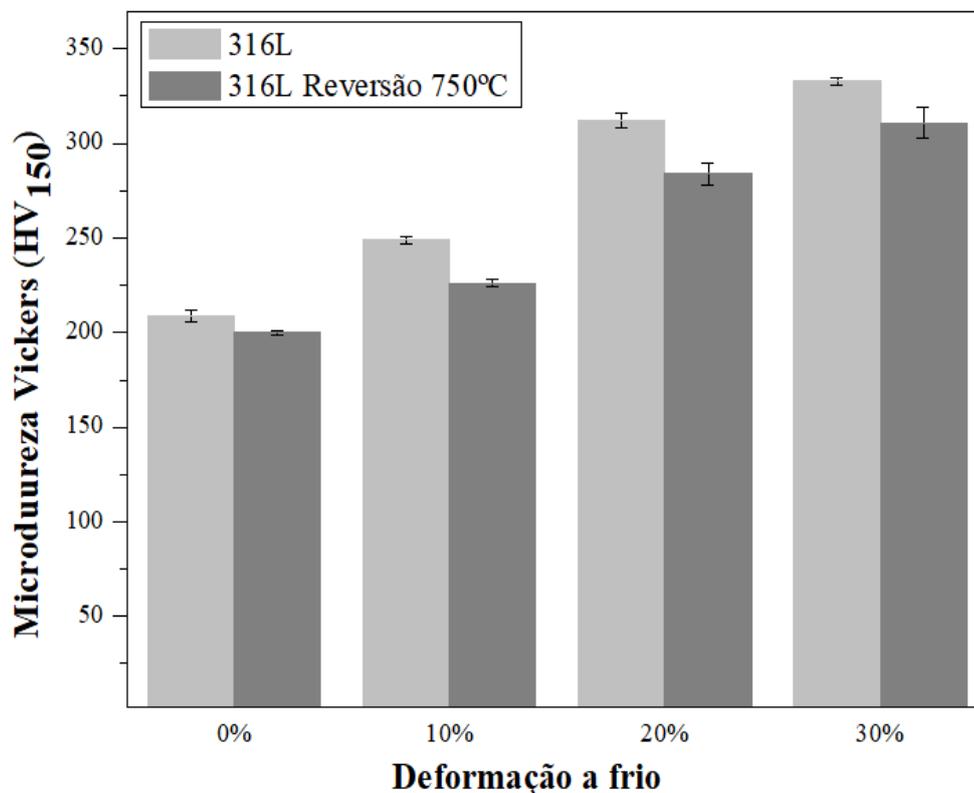
Fonte: Autor.

Não houve quaisquer indicações de difusão das amostras no meio de cultura. Logo, as amostras do aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura não apresentaram atividade antibacteriana para as bactérias *Escherichia coli* ATCC 11229, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 9027 e *Staphylococcus aureus* ATCC 29213. Ou seja, não houve formação do halo de inibição bacteriana ao redor das amostras, comportamento desejado para os biomateriais.

5.9 Análise da reversão da martensita pelo tratamento térmico de reversão a 750°C

O gráfico da Figura 45 revela que a dureza de todas as amostras sofreu redução após o tratamento térmico de recozimento. A microdureza média das amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes do tratamento térmico de reversão da martensita era respectivamente: $209 \pm 6 \text{ HV}_{0,15}$, $249 \pm 3 \text{ HV}_{0,15}$, $312 \pm 6 \text{ HV}_{0,15}$, $333 \pm 4 \text{ HV}_{0,15}$. Após o tratamento térmico de reversão esse valor passou a ser respectivamente: $200 \pm 2 \text{ HV}_{0,15}$, $226 \pm 3 \text{ HV}_{0,15}$, $284 \pm 10 \text{ HV}_{0,15}$ e $312 \pm 14 \text{ HV}_{0,15}$.

Figura 45 - Dureza Vickers das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes e após o tratamento térmico de reversão.



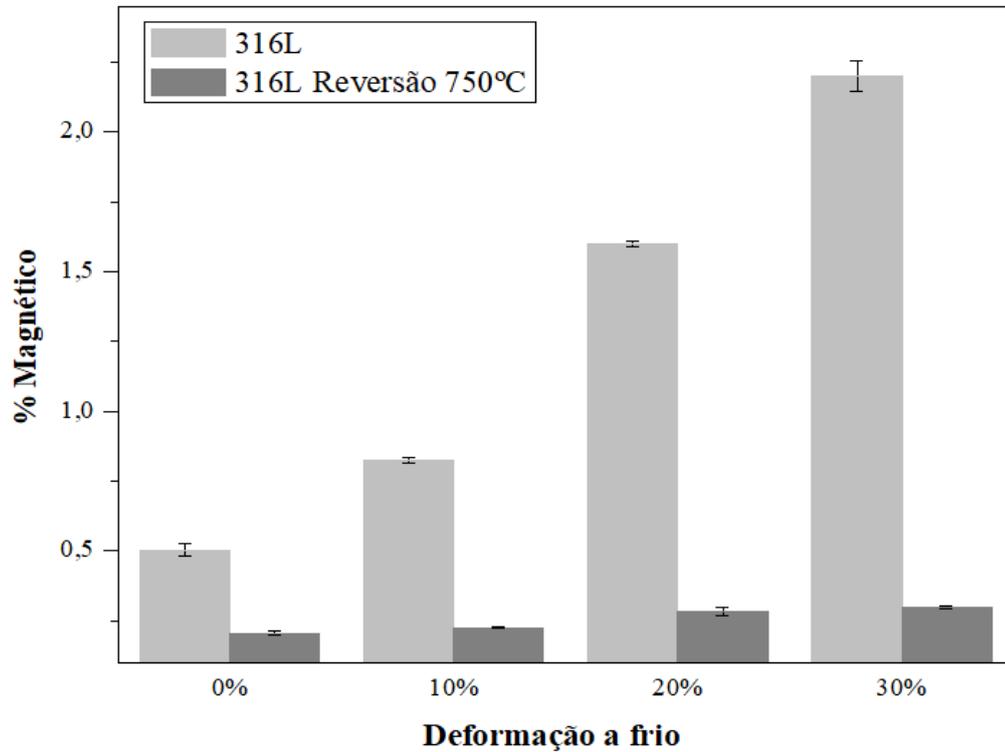
Fonte: Autor.

O gráfico da Figura 46 mostra que o percentual magnético de todas as amostras também assumiu valores inferiores ao do aço como recebido inicialmente. O percentual magnético médio das amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes do tratamento térmico de recozimento era respectivamente: 0,5%, 0,8%, 1,6% e 2,2%. Após o recozimento esse valor passou a ser respectivamente: 0,2%, 0,2%, 0,3% e 0,3%.

Esse comportamento de redução na dureza e principalmente da redução do percentual magnético das amostras apontam para a reversão da fase magnética induzida. De acordo com (PADILHA; RIOS, 2002), o tratamento térmico de reversão a 750°C pode reverter completamente a fase martensítica durante curtos períodos de tratamento^{32, 110}.

Ademais, é um comportamento condizente com o relatado na literatura, uma vez que o tratamento térmico de recozimento promove o alívio de tensões decorrentes do trabalho mecânico a frio, e dentre outras transformações, diminui a dureza e modifica as características magnéticas do aço. O recozimento produz uma microestrutura definida e elimina os efeitos de tratamentos térmicos ou mecânicos anteriores¹²⁰.

Figura 46 - Percentual magnético das amostras do aço AISI 316L com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura antes e após o tratamento térmico de reversão da fase martensita.



Fonte: Autor.

Os resultados do tratamento térmico de reversão produziram valores de ferrita inferiores ao máximo previsto pela empresa para a amostra do aço AISI 316L como recebido (0,5%). Logo, o tratamento térmico nas amostras do aço inoxidável AISI 316L laminado a frio foi útil em reverter a fase martensita induzida resultando em uma microestrutura totalmente austenítica, condição requerida pela norma ISO 5832:2016 para o seu uso como biomaterial metálico.

6. CONCLUSÕES

Diante das análises realizadas nas amostras do aço AISI 316L como recebido e laminado a frio com 10%, 20% e 30% de redução de espessura ressaltam-se as seguintes considerações:

- O limite de resistência à tração das amostras aumentou com o aumento da redução de espessura gerada pela laminação a frio. De modo que, para o aço AISI 316L como recebido, a $\sigma_{M\acute{a}x}$ suportada foi de 466 MPa, e para as amostras com 10%, 20% e 30% de redução de espessura por laminação a frio a $\sigma_{M\acute{a}x}$ foi respectivamente: 543 MPa, 636 MPa e 777 MPa.
- A dureza Vickers das amostras também foi elevada com o aumento percentual da redução de espessura por laminação a frio. Para o aço AISI 316L como recebido, com 10%, 20% e 30% de redução de espessura a média de dureza Vickers foi respectivamente, 159 HV, 245 HV, 279 HV e 318 HV. O aumento da dureza em conjunto com o aumento da resistência à tração e redução de ductilidade das amostras, são uma consequência esperada do efeito TRIP.
- As micrografias de MO e de MEV das amostras de aço AISI 316L revelaram a presença de grãos poligonais com tamanho médio de grão de 10 μm característicos da fase austenítica. Para as amostras com 10%, 20% e 30% de redução de espessura foram encontrados indícios da presença de ferrita atribuída a formação da martensita α' nas amostras laminadas.
- Os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica mostraram que a resistência à corrosão e a resistência à corrosão por pites tendem a diminuir com reduções de espessura de 10%, 20% e 30% por laminação a frio.
- O aumento gradual da fração volumétrica magnética com a elevação da redução de espessura indicou o surgimento da fase ferrimagnética martensita α' . A fração magnética para amostras com 0%, 10%, 20% e 30% de redução de espessura foi, respectivamente: 0,5%, 0,8%, 1,6% e 2,2%.
- Para as amostras com 20% e 30% de redução de espessura, por meio da DRX, foi constatado o indício da presença da fase ferrimagnética, atribuída à martensita α' gerada pelo efeito TRIP.
- No ensaio de citotoxicidade todas as amostras do aço AISI 316L estudadas não apresentaram atividade antibacteriana, indicada pela ausência de halos de inibição. Ou seja, o percentual de redução de espessura não afetou a características biológicas in vitro do aço AISI 316L nas condições estudadas.

- O tratamento térmico de reversão indicou a reversão da fase magnética induzida por produzir percentuais magnéticos inferiores (entre 0,2% e 0,3%) ao da amostra do aço AISI 316L como recebido pela empresa encontrado (0,5%).

Portanto, a deformação por laminação a frio nas amostras no intervalo estudado indicou a elevação da dureza e da resistência à tração das amostras, a redução da resistência das amostras a corrosão, e por meio das análises de ferritoscopia, MO, MEV e DRX, indicou ainda, a presença de fase magnética nas amostras. Esses resultados, de acordo com a literatura, são característicos do efeito TRIP e apontam para a formação da fase martensita α' induzida;

A fase martensita induzida no aço AISI 316L pelo processo de conformação mecânica é um efeito indesejado segundo a norma ISO 5832:2016, esta fase pode comprometer o seu uso como biomaterial devido a alterações em suas propriedades mecânicas, de resistência à corrosão e magnéticas. No entanto, o teste de biocompatibilidade in vitro não mostrou atividade antibacteriana para as amostras. Além disso, o tratamento térmico indicou a reversão da fase martensita induzida colaborando para uma microestrutura totalmente austenítica conforme especificado pela norma ISO 5832:2016.

A laminação é um processo de conformação plástica de materiais menos oneroso quando comparado a processos metalúrgicos, como a metalurgia do pó e a fundição. A adequação dos aços “18Cromo14Níquel-2,5Molibdênio” produzidos por laminação a frio à norma ISO 5832:2016 pelo tratamento térmico de reversão abre possibilidades de tornar a produção desses aços uma alternativa acessível.

Espera-se que este trabalho contribua para o progresso técnico científico e a para a eventual otimização da produção de biomateriais metálicos baseados nos aços “18Cromo14Níquel-2,5Molibdênio”, aços estes, de domínio tecnológico brasileiro, visando principalmente o seu uso superando os requisitos da norma ISO 5832-1: 2016.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Análise comparativa da resistência à corrosão do aço AISI 316L nas condições amostradas de redução de espessura por ensaio de polarização cíclica.
- Estudo mais refinado das fases cristalinas reveladas nas amostras do aço inoxidável AISI 316L e refinamento pelo método de Rietveld para análise quantitativa das fases cristalinas.
- Estudo mais detalhado das amostras após o tratamento térmico quanto ao potencial de oxidação, comportamento mecânico, e análise de MO, MEV e DRX para análise das fases presentes.
- Comparação das propriedades estudadas com materiais conformados mecanicamente e materiais produzidos por metalurgia do pó.
- Estudo do efeito TRIP no aço inoxidável austenítico 316L recoberto com TiO_2 .

REFERÊNCIAS

- ¹ PIRES, A. L. R.; BIERHALZ, A. C. K.; MORAES, Ângela M. BIOMATERIALS: TYPES, APPLICATIONS, AND MARKET. *Química Nova*, São Paulo, v. 38, n. 7, ago./2015. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422015000700957. Acesso em: 5 mai. 2021.
- ² MARQUES, A. V. M., *et al.* Evaluation of the effect of plastic deformation on the microstructure, hardness, and magnetic properties of AISI type 316L stainless steel. *Matéria*, Rio de Janeiro, v. 2725, n. 2, fev./2020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/BMPfCmgcbyW97vTNMLD7GJG/?lang=pt>. Acesso em: 5 mai. 2021.
- ³ LONGHI, M. *Avaliação do uso de filme híbrido com deposição de titânio em substrato de aço inoxidável AISI 316L para potencial aplicação como biomaterial*. 2021. Tese (Doutorado em Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2021.
- ⁴ ASTM F139-12, *Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Sheet and STRIP for Surgical Implants (UNS S31673)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- ⁵ ISO 5832-1, *Implants for surgery - Metallic materials - Part 1: Wrought stainless steel*, International Organization for Standardization, 2016.
- ⁶ SALES, V. O. F. *Resistência à corrosão de ligas metálicas biocompatíveis em soluções simuladoras de fluido corporal*. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.
- ⁷ ASTM F138-13a, *Standard Specification for Wrought 18Chromium-14Nickel-2.5Molybdenum Stainless Steel Bar and Wire for Surgical Implants (UNS S31673)*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ⁸ SMITH, W. F.; HASHEMI, J. *Fundamentos de engenharia e ciências dos materiais*. 5ª ed. São Paulo: AMGH Editora Ltda., 2012.
- ⁹ CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Callister's materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2020.
- ¹⁰ STAIGER, M. P., *et al.* Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: a review. *Biomaterials*, v. 27, n. 9, p. 1728-1734, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.10.003>
- ¹¹ SUMITA, M.; HANAWA, T.; TEOH, S. H. Development of nitrogen-containing nickel-free austenitic stainless steels for metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, v. 24, n. 6-8, p. 753-760, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.030>
- ¹² HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, v. 24, n. 6-8, p. 745-752, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.018>
- ¹³ DAVIS, J. R.; *Handbook of Materials for Medical Devices*, 1st ed.; ASM International, 2003.

- ¹⁴ DEE, K. C.; PULEO, D. A.; BIZIOS, R.; *An introduction to tissue-biomaterial interactions*. John Wiley & Sons: New Jersey, 2002.
- ¹⁵ PARK, J. B.; KIM, Y. K. *Biomaterials: Principles and Applications*; Park, J. B.; Bronzino, J. D., eds.; CRC Press: Boca Raton, 2002, cap. 1.
- ¹⁶ MANIVASAGAM, G.; DHINASEKARAN, D.; RAJAMANICKAM, A. Recent Pat. Corros. Sci. 2010, 2, 40.
- ¹⁷ HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. *Materials Science and Engineering: C*, v. 24, n. 6-8, p. 745-752, 2004.
- ¹⁸ OKAZAKI, Y.; GOTOH, E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, v. 26, n. 1, p. 11-21, 2005.
- ¹⁹ HALLAB, N.; MERRITT, K.; JACOBS, J. J. Metal sensitivity in patients with orthopaedic implants. *JBJS*, v. 83, n. 3, p. 428, 2001.
- ²⁰ DISEGI, J. A.; ESCHBACH, L. Stainless steel in bone surgery. *Injury*, v. 31, p. D2-D6, 2000.
- ²¹ TALHA, Mohd; BEHERA, C. K.; SINHA, O. P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, v. 33, n. 7, p. 3563-3575, 2013.
- ²² APERAM. *What is Stainless Steel*. Aperam, 2021. Disponível em: <https://www.aperam.com/stainless/what-is-stainless-steel/>. Acesso em: 07/10/2021.
- ²³ INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER *et al.* *Evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel, and welding. Evaluation of carcinogenic risks to humans: chromium, nickel, and welding.*, v. 49, 1990.
- ²⁴ ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. 5ª Ed., Ed. São Paulo, SP: Cengage Learning, 2012.
- ²⁵ RIVLIN, V. G.; RAYNOR, G. V. Critical Evaluation of Constitution of chromium-iron-nickel system. *International Metals Reviews*, v. 25, n. 1, p. 21 - 40, 1980.
- ²⁶ SANTOS, F. A. M. *Estudo da ocorrência de ferrita delta em aços inoxidáveis austeníticos, com ênfase em chapas do aço AISI 304, em diferentes etapas do processamento industrial*. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ²⁷ PADILHA, A. F.; AGUIAR, D. J. M.; PLAUT, R. L. Duplex stainless steels: a dozen of significant phase transformations. In: Defect and Diffusion Forum. *Trans Tech Publications*, 2012. p. 163-174.
- ²⁸ AMARAL, E. M. *Estudo microestrutural de aços inoxidáveis dúplex Fe-25% Cr-5% Ni com teores de carbono entre 0, 02% e 0, 37% em massa*. 2021. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ²⁹ PADILHA, A. F.; GUEDES, L. C. *Aços inoxidáveis Austeníticos: Microestrutura e Propriedades*. 3a. ed.: Hemus, 1998.

- ³⁰ SUUTALA, N.; TAKALO, T.; MOISIO, T. Ferritic-Austenitic Solidification Mode in Austenitic Stainless-Steel Welds. *Metallurgical Transactions A*, v. 11, n. 5, p. 717-725, 1980.
- ³¹ BORGES, J. F. A.; PADILHA, A. F.; IMAKUMA, K. Determinação da Energia de Defeito de Empilhamento em Metais e ligas com estrutura cúbica de face centrada por difração de Raios - x. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v. 1, p. 335-351, 1986.
- ³² PADILHA, A. F.; RIOS, P. R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. *ISIJ International*, v. Vol. 42, n. No. 4, p. pp. 325–337, 2002.
- ³³ PADILHA, A. F.; PLAUT, R. L.; RIOS, P. R. Annealing of cold- worked austenitic stainless steels. *ISIJ International*, v. 43, p. 135 - 143, 2003.
- ³⁴ KRAUSS, G. Steels: processing, structure, and performance. 2.ed. *Ohio: ASM International*, 2015, 682p.
- ³⁵ MOREIRA, L. D. *Efeito dos Parâmetros de Austêmpera na Microestrutura e na Dureza de um Aço Assistido pelo Efeito TRIP*. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.
- ³⁶ ASM HANDBOOK. *Metallography and microstructures*. Ohio: ASM International, 2004. 2733p.
- ³⁷ CHATTERJEE, S. *Transformations in TRIP-assisted steels: microstructure and properties*. 2006. 182p. Tese (Doutorado) – Darwin College, University of Cambridge, Cambridge, 2006.
- ³⁸ ABBASI, E.; RAINFORTH, M. W. Microstructural evolution during bainite transformation in a vanadium microalloyed TRIP-assisted steel. *Materials Science and Engineering A*, v. 651, p. 822 – 830, 2016.
- ³⁹ MATWEB. *Aço inoxidável AISI 316L, chapa recozida*. Disponível em: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=1336be6d0c594b55afb5ca8bf1f3e042>. Acesso em: 10/10/2021.
- ⁴⁰ FAVORIT. *Aços inoxidáveis: Aço AISI 316 / AISI 316L*. Favorit., 2021. Disponível em: <https://favorit.com.br/nossos-produtos/acos-inoxidaveis/aco-aisi-316-aisi-316-l>. Acesso em: 07/10/2021.
- ⁴¹ AISI - American International Steel Institute, 2001.
- ⁴² MÉLO, E. B.; MAGNABOSCO, R.; NETO, C. M. Influence of the microstructure on the degree of sensitization of a duplex stainless steel UNS S31803 aged at 650°C. *Materials Research*, v. 16, n. 6, p. 1336-1343, 2013.
- ⁴³ AL-RASHIDY, Z. M., *et al.* Compósitos bioativos ortopédicos de vidro/quitosana revestidos com aço inoxidável 316L por codeposição eletroforética verde. *Tecnologia de Superfícies e Revestimentos*, v. 334, p. 479-490, 2018.
- ⁴⁴ HOSSEINI, M. R., *et al.* Optimization of nano HA-SiC coating on AISI 316L medical grade stainless steel via electrophoretic deposition. *Materials Letters*, v. 285, p. 129097, 2021.

- ⁴⁵ TUMER, D., *et al.* Investigation of effective coating of the Ti6Al4V alloy and 316L stainless steel with graphene or carbon nanotubes with finite element methods. *J. Mater. Res. Technol.*, v. 9, p. 15880-15893, 2020.
- ⁴⁶ VAFA, E.; BAZARGAN-LARI, R.; BAHROLOLOOM, M. E. Electrophoretic deposition of polyvinyl alcohol/natural chitosan/bioactive glass composite coatings on 316L stainless steel for biomedical application. *Progress in Organic Coatings*, v. 151, p. 106059, 2021.
- ⁴⁷ KAUR, S.; BALA, N.; KHOSLA, C. Characterization of hydroxyapatite coating on 316L stainless steel by sol-gel technique. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, v. 55, n. 3, p. 357-366, 2019.
- ⁴⁸ INFOMET. Aços-carbono e Aços-liga: *Recapitulação dos efeitos dos elementos de liga nos aços*. INFOMET, 2021. Disponível em: <https://www.infomet.com.br/site/acos-e-ligas-conteudo-ler.php?codConteudo=12>. Acesso em: 10/10/2021.
- ⁴⁹ MORO, N. *Processos de Fabricação: Conformação mecânica I - Generalidades, Laminação e Forjamento*. Florianópolis, 2007. Disponível em: http://www.norbertocefetsc.pro.br/downloads/pfb_conformacaoi.pdf. Acesso em: 10/10/2021. (Apostila).
- ⁵⁰ MILANI, C. *Princípios da Laminação dos Metais – Parte I – Conceitos e processos*. 2019. Disponível em: <http://www.metalurgistaindustrial.com.br/adm/upload/TecProc/2019711205631s.pdf>. Acesso em: 10/10/2021. (Apostila).
- ⁵¹ CETLIN, P.R.; HELMAN, H. *Fundamentos da Conformação Mecânica dos Metais*. p.119-152 e 193-257. Editora Artliber, 2005.
- ⁵² DIETER, G.E. *Metalurgia Mecânica*. p.518-543 e 561-572. Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1981.
- ⁵³ SCHAEFFER, L. *Conformação Mecânica*. p. 59-114. Editora Imprensa Livre, 2004.
- ⁵⁴ SERRAMETAL. *Processo de laminação*. Serrametal, 2021. Disponível em: <https://serrametal.com.br/processo-de-laminacao/>. Acesso em: 10/10/2021.
- ⁵⁵ NASCIMENTO, M. V. C. *Influência do ciclo térmico de austêmpera no comportamento mecânico do aço alto C-Si-Mn-Cr com efeito TRIP*. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal De Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <https://ppgem.eng.ufmg.br/defesas/1035M.PDF>. Acesso em: 10/10/2021.
- ⁵⁶ ZACKAY, V. F., *et al.* and BUSCH, R. The enhancement of ductility in High-Strength Steels. *American Society for Metals*, v. 60, p. 252-259, 1967
- ⁵⁷ FAZAN, A. H. N. *Estudo da aplicabilidade dos aços TRIP na indústria automobilística*. 2020. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
- ⁵⁸ FERNANDES, V.; MARTENDAL, C. *Aços com efeito TRIP*, 2018. Disponível em: <https://engenheirodemateriais.com.br/2015/10/21/acos-com-efeito-TRIP/>. Acesso em: 10 out. 2021.
- ⁵⁹ WILLIAM, C. L. *The Physical Metallurgy of Steels*, McGraw – Hill Book Company, New York, 1981, p. 293 – 295.

- ⁶⁰ PICKERING, F. B. Physical Metallurgy and the Design of Steels, *Applied Science Publishers Ltd.*, London, 1978, p. 150 – 162
- ⁶¹ AZEVEDO, C. R. F., HIPPERT Jr, E., “Failure analysis of surgical implants in Brazil”, *Engineering Failure Analysis*, v. 9, n. 6, pp. 621-633, 2002
- ⁶² ZHANG, S. Y., COMPAGNON, E., GODIN, B., *et al.* “Investigation of martensite transformation in 316L stainless steel”, *Materials Today: Proceedings S*, v.2, pp. S251-S260, 2015
- ⁶³ BRAGUIN, L. N. M. *Caracterização química, eletroquímica e de citotoxicidade do aço inoxidável AISI 316L para uso como biomaterial*. 2022. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ⁶⁴ VEROLI, A. B. *Galvanostatic electropolishing of AISI 304 stainless steel using concentrated acid solutions*. 2011. 102 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/6511>
- ⁶⁵ HAN, W; FANG, F. Electropolishing of 316L stainless steel using sulfuric acid-free electrolyte. *Journal of Manufacturing Science and Engineering*, v. 141, n. 10, 2019.
- ⁶⁶ ŁYCZKOWSKA-WIDŁAK, E.; LOCHYŃSKI, P.; NAWRAT, G. Electrochemical polishing of austenitic stainless steels. *Materials*, v. 13, n. 11, p. 2557, 2020.
- ⁶⁷ FERREIRA, R. F. O.; LIMA, D. Aplicação do Método de Interceptação Linear na Determinação de Tamanho de Grão de uma Liga de Magnésio AZ61 Forjada a Quente. *SECITEC, Luzerna, Setembro*, 2016.
- ⁶⁸ ASTM E112-13, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. 2021.
- ⁶⁹ ASTM E8/E8M-16, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials. American Society for testing and materials, 2016.
- ⁷⁰ ASTM G108-94, Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, 2015.
- ⁷¹ LANG, R. G., *et al.* Influência da velocidade de varredura sobre parâmetros da polarização linear no Aço Inox 316. *Anais do Encontro Nacional de Pós-graduação*, v. 2, n. 1, p. 61-65, 2018.
- ⁷² SANTANA, T. S., *et al.* Estudo do sabão de óleo de mamona (*Ricinus communis*) como inibidor de corrosão em fluido salino. *Scientia Plena*, v. 14, n. 6, 2018.
- ⁷³ SANTOS, S. V. B. *Caracterização química, microestrutural e mecânica dos aços inoxidáveis ASTM F138 e ABNT NBR ISO 5832-9 usados na fabricação de próteses de quadril*. 2019. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- ⁷⁴ DIAS, D. H. F., *et al.* Resistência à corrosão do aço 316L em água artificial de poço de petróleo saturada com CO₂. *Intercorp-Abraco*, 2014.
- ⁷⁵ SANTOS, T. A., *et al.* Avaliação da susceptibilidade à corrosão de um aço inoxidável AISI 316L submetido à simulação térmica com o uso da Gleeble. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, 2019.

- ⁷⁶ SANDINOX. *Aço Inoxidável F138*. Disponível em: http://www.sandinox.com.br/produtos_descricao.php. Acesso em: 1 jun. 2022.
- ⁷⁷ ROLIN, V.S. et. al. Corrosion and pitting resistance of AISI 316l stainless steel modified with niobium. In: 21st INTERNATIONAL CORROSION CONGRESS & 8th INTERNATIONAL CORROSION MEETING, 2021, Virtual. *Anais Intercorr.* São Paulo: ABRACO, p.9
- ⁷⁸ MCCAFFERTY, E. *Introduction to corrosion science*. Nova York: Springer Science & Business Media, 2010. 575 p.
- ⁷⁹ WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo: EDUSP, 2003. 166 p.
- ⁸⁰ MAURO, Vilma. *Estudo da estabilidade microestrutural e das propriedades magnéticas do aço inoxidável austenítico AISI 317L laminado a frio*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ⁸¹ MENDES, L. C.; GONÇALVES, V. L.; PEREIRA, A. A. Biomateriais: propriedades, classificações e aplicações. *Anais do XII simpósio de engenharia biomédica – IX simpósio de instrumentação e imagens médicas*, Uberlândia: UFU, 2019. Disponível em: < <https://zenodo.org/record/3459633#.X05RFKLQjIU>> Acesso em: 24 out. 2022.
- ⁸² PRASAD, K., et al. *Metallic biomaterials: Current challenges and opportunities*. *Materials*, v. 10, p. 1-33, 2017.
- ⁸³ ZHENG, Y. F.; GU, X. N.; WITTE, F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering R*, v. 77, p. 1-34, 2014.
- ⁸⁴ CHEN, Q.; THOUAS, G. A. *Metallic implant biomaterials*. *Materials Science and Engineering R*, v. 87, p. 1-57, 2015.
- ⁸⁵ AKSAKAL, B.; YILDIRIM, O. S.; GUL, H. Metallurgical failure analysis of various implant materials used in orthopedic applications. *Journal of Failure Analysis and Prevention*, v. 4, p. 17-23, 2004.
- ⁸⁶ HOFFMAN, A. S.; RATNER, B. D.; SCHOEN, F. J.; LEMONS, J. E. *Biomaterials Science*. California: USA: Ed. Elsevier Academic Press, 2004.
- ⁸⁷ MARKET DATA. Global Biomaterials Market Size, Share, Trends, COVID-19 Impact & Growth Analysis Report - Segmented by Material Type, Application and Region - Industry Forecast (2021 to 2026). *Market Data Forecast*, abr. 2021. Disponível em: < <https://www.marketdataforecast.com/market-reports/biomaterials-market>>. Acesso em: 24 out. 2022.
- ⁸⁸ EMERGEN RESEARCH. Biomaterials Market by Type (Ceramic, Metallic, Polymeric, Natural, Others), By Application (Cardiovascular, Ophthalmology, Orthopedic, Plastic Surgery, Neurology, Others), and Regions Forecasts to 2027. *Emergen Research*, set. 2020. Disponível em: < <https://www.emergenresearch.com/industry-report/biomaterialsmarket>>. Acesso em: 24 out. 2022.
- ⁸⁹ ROBIN, A. L. M. *Apostila de degradação e proteção de materiais*. s. d. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840747/216/ApostilaDPMparte1.pdf>. Acesso em: 24 out. 2022.

- ⁹⁰ RYAN, M.; WILLIAMS, D. E.; CHATER, R. J.; HUTTON, B. M.; MCPHAIL, D. S. Why stainless steel corrodes. *Nature*, v. 415, p. 770-774, 2002.
- ⁹¹ MUDALI, U.; SRIDHAR, T. M.; RAJ, B. Corrosion of bio implants. *Sadhana*, v. 28, p. 601-637, 2003a.
- ⁹² MUDALI, U. K., *et al.* Failures of stainless-steel orthopedic devices - causes and remedies. *Corrosion Reviews*, v. 21, p. 231-267, 2003b.
- ⁹³ VASCONCELOS, L. V. Acesita: *Manual técnico de aços inoxidáveis características básicas e cuidados*. 1990.
- ⁹⁴ ARAUJO, A. A. *Gerenciamento de falhas por corrosão em dutos*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, 2012. Disponível em: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/20714/20714_4.PDF Acesso em: 20 nov. 2022.
- ⁹⁵ SEQUEIRA, T. P. *Estudo da fragilização pelo hidrogênio em aço inoxidável super duplex SAF 2507 processado por pressão isostática a quente*. Rio de Janeiro COPPE, 2016. Dissertação de Mestrado. Disponível em: <https://www.metalmat.ufrj.br/index.php/br/pesquisa/producao-academica/dissertacoes/2016-2/258--238/file>. Acesso em: 24 out. 2022.
- ⁹⁶ MARQUES, F. M. *Influência do processo de usinagem na integridade superficial e propriedades da liga de aço inoxidável austenítico ASTM F138 aplicado em próteses*. 2021.
- ⁹⁷ OUTOKUMPU. *Handbook of Stainless Steel*. Espoo-Sweden: Sandvikens Tryckeri, 2013.
- ⁹⁸ AGUIAR, H. C. G. 2012. *Contribuição ao estudo do torneamento do aço inoxidável superduplex empregando ferramentas de metal duro com revestimento*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica, 2012. Dissertação de Mestrado.
- ⁹⁹ SANTOS, M. R. 2008. *Efeito do Nitrogênio e do Cobre na Formação da Martensita em Aços Inoxidáveis Austeníticos e sua Influência sobre o Fenômeno de Delayed Cracking*. Universidade Federal de Minas Gerais. 2008. Tese de doutorado.
- ¹⁰⁰ ORTOSINTESE. *Recomendações importantes sobre implantes cirúrgicos metálicos*. Disponível em: <https://www.ortosintese.com.br/>. Acesso em: 21 jun. 2022.
- ¹⁰¹ ORTOSINTESE. Prótese de quadril tipo Moore. Disponível em: https://www.ortosintese.com.br/ortopedia-geral/2/quadril.html/7#cbp=js/cubeportfolio/ajax-awesome-work/project2.php?id_equipamento=79. Acesso em: 21 jun. 2022.
- ¹⁰² CAHN, R. W.; HAASEN, P. (Ed.). *Physical metallurgy*. Elsevier, 1996.
- ¹⁰³ ISHIDA, M. A. Avaliação Comparativa de Barras Laminadas do Aço AISI 316L com e sem tratamento térmico de solubilização. 2009.
- ¹⁰⁴ ISO 10993-1, *Biological evaluation of medical devices Evaluation and testing within a risk management process*, International Standard 2020.
- ¹⁰⁵ ANGEL, T. Formation of martensite in austenitic stainless steels effects of deformation, temperature, and composition. *J. Iron and Steel Inst.*, v. 177, p. 165-174, 1954.

- ¹⁰⁶ GUIMARÃES, J. M. *Transformação martensítica induzida por deformação em aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 e AISI 316 deformados por diferentes processos*. 2016. 111 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Caracterização de Materiais) - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, Ponta Grossa, 2016.
- ¹⁰⁷ TORQUATO, H. M., *et al.* Estudo de risco devido ao acúmulo de energia estática em bicos de enchimento fabricados com aço inoxidável austenítico AISI 304 após deformação. *Prêmio Case 2019*. Disponível em: <http://www.gasescombustiveis.com.br/premioglp/?p=3708>. Acesso em: 8 out. 2022.
- ¹⁰⁸ MORAIS, V. L. *Estudo comparativo da deformação a frio e da resistência à corrosão nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 201 e AISI304*. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. 144p. São Paulo-SP. 2010.
- ¹⁰⁹ FARAH, A. F., *et al.* Avaliação do comportamento magnético, após conformação mecânica, nos aços inoxidáveis austeníticos AISI 304 E AISI 316L.
- ¹¹⁰ SANDIM, M. J. R., *et al.* Magnetic properties and microstructural characterization of cold-rolled and annealed 317L austenitic stainless steel. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 539, p. 168336, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168336>
- ¹¹¹ JURCA, H. F. *Fabricação e caracterização de nanoaglomerados magnéticos sobre superfícies auto-estruturadas de alumina anodizada*. 2005. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná.
- ¹¹² SEDRIKS, A. J. *Corrosion of Stainless Steels*, 2ª edição, Nova York: *John Wiley & Sons Inc.*, 1996.
- ¹¹³ SANTOS, T. A., *et al.* Assessment of susceptibility to corrosion of AISI 316L stainless steel sub-mitted to thermal simulation with the use of Gleeble. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 24, 2019.
- ¹¹⁴ MILANI, C. *Outros processos de conformação mecânica dos metais*. 2019. Disponível em: <http://www.metalurgistaindustrial.com.br/adm/upload/TecProc/20201404820s.pdf>. Acesso em: 17/12/2022. (Apostila).
- ¹¹⁵ ALVES, J. C. C. CARVALHO, L. G. S. *Corrosão: Estudo de caso sobre ruptura do concreto*. Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. Ano 04, Ed. 10, Vol. 04, pp. 16-28. Outubro de 2019.
- ¹¹⁶ FERRAZ, Claudiane Pinto; DE CASTRO SAGGIORO, Paola; DE OLIVEIRA JÚNIOR, Reinaldo Borges. Análise do comportamento da resistência à corrosão do aço AISI 316 termicamente tratado. *Revista Petra*, v. 4, n. 1, 2018.
- ¹¹⁷ ZAVAGLIA, C. *Seleção de materiais segundo a resistência à corrosão*. Disponível em: <https://slideplayer.com.br/slide/5651939/>. Acesso em: 17/12/2022. (Apostila).
- ¹¹⁸ MILANI, C. *O processo de extrusão dos metais - parte I*. 2019. Disponível em: <http://www.metalurgistaindustrial.com.br/adm/upload/TecProc/201985164811I.pdf>. Acesso em: 17/12/2022. (Apostila).

¹¹⁹ SAVIO, Renan Fernando. *Avaliação das propriedades mecânicas e térmicas da poliamida 6, 6 colorida com corante ácido*. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

¹²⁰ CHIAVERINI, V. *Aços-carbono e aços-liga; características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos*. Associação Brasileira de metais, 1965. *Simpósio de Tecnologia da Fatec Sertãozinho*, v. 4, n. 1, p. 89-97, 2021.